3me CYCLE
D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

N° d'ordre : 131

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR L'OBTENTION DU TITRE DE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Michel LEBEDEFF

INGÉNIEUR - CHIMISTE E.N.S.C.B.
LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

ÉTUDE PAR SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE DE COMPOSÉS ORGANIQUES OXYGÉNÉS DU GERMANIUM.

REMARQUES SUR LA NATURE DE LA LIAISON OXYGÈNE - ÉLÉMENTS DE LA COLONNE IV_B

Soutenue le 18 octobre 1969, devant la Commission d'Examen :

M. J. VALADE, Doyen	*Président*
M. R. CALAS, Professeur	*Examinateurs*
Mlle M.T. FOREL, Maître de recherche au C.N.R.S.	
Mme A. MARCHAND, Docteur ès sciences physiques.	
M. F. METRAS, Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Pau.....	

— 1969 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547320_0025

3me CYCLE
D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

N° d'ordre : 131

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR L'OBTENTION DU TITRE DE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Michel LEBEDEFF

INGÉNIEUR-CHIMISTE E.N.S.C.B.
LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

ÉTUDE PAR SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE DE COMPOSÉS ORGANIQUES OXYGÉNÉS DU GERMANIUM.

REMARQUES SUR LA NATURE DE LA LIAISON OXYGÈNE-ÉLÉMENTS DE LA COLONNE IV_B

Soutenue le 18 octobre 1969, devant la Commission d'Examen :

M. J. VALADE, Doyen	*Président*
M. R. CALAS, Professeur	*Examinateurs*
Mlle M.T. FOREL, Maître de recherche au C.N.R.S.	
Mme A. MARCHAND, Docteur ès sciences physiques.	
M. F. METRAS, Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Pau.....	

— 1969 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Université

de

BORDEAUX

—

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires : M. BRUS
M. CALAS

Doyen : M. VALADE

Professeurs honoraires :

M. KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN	Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX	
M. DANGEARD	
M. CAU	
M. GENEVOIS	

Professeurs :

M. BRUS	Chimie
M. AVEL	Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET	Physique générale
M. ROGER	Mécanique rationnelle
M. WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY	Mathématiques générales
M. LAFON	Physiologie générale
M. BOUNHIOL	Biologie animale
M. SERVANT	Physique
M. CALAS	Chimie organique
M. GAY	Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT	Chimie physique
M. SCHOELLER	Géologie
M. DAVID	Physiologie végétale
M. COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR	Biologie animale
M. VIGNEAUX	Géologie
M. PANOUSE	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole
M. RISS	Mathématiques
M. GUIZONNIER	Physique
M. HAGET	Zoologie expérimentale
M. SEMIROT	Astronomie
M. CHASTEL	Physique nucléaire
M. HAGENMULLER	Chimie minérale

M. CREAC'H	Biologie animale
M. LOUDETTE	Mécanique physique
M. PATY	Chimie
M. BORDES	Préhistoire
M. SECHET	Botanique
M. BAGANAS	Mathématiques
M. VALENTIN	Radioélectricité
M. ENNOUCHI	Géologie
M. EYME	Botanique
M. RUAMPS	Physique électronique
M. FRAINNET	Chimie organique
M. HOARAU	Chimie physique
M. MARCHAND	Chimie
M. LALANDE	Chimie appliquée
M. GOTTIS	Géologie dynamique
M. LEMANCEAU	Chimie
M. CARDO	Psychophysiologie
M. ROCH	Physique
M. BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLASTRE	Cristallographie physique
M. JOUSSOT-DUBIEN	Chimie
M. VALADE	Chimie organique
M. SURDIN	Automatique
M. LABOUESSE	Biochimie
M. BLONDEL	Mathématiques
M. SOURISSEAU	Chimie
Mlle FAURE-MURET	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLIN	Géologie
M. LOCHET	Physique
M. VINDT	Biologie végétale
M. REGNIER	Mathématiques
Mlle LAFFITTE	Physique
M. DESTRIAU	Chimie
M. PETIT	Physique corpusculaire
M. BARAUD	Chimie biologique
M. EMBERGER	Géologie
M. BOTHOREL	Chimie
M. CHARRU	Physique
M. SIMONOFF	Chimie physique
M. LASCOMBE	Chimie
M. RIMPAULT	Physique théorique
M. BARETS	Biologie animale
M. PINEAU	Chimie
M. LEVEQUE	Géologie approfondie
M. BOUSSEAU	Physique
M. MENNRATH	Physique
M. ANDRE	Biologie générale
M. BOUAS-LAURENT	Chimie organique
M. MARTINET	CAlcul infinitésimal
M. N.	Informatique

re de conférences honoraire :

M. de PUYMALY

Maîtres de conférences :

M. RIBEREAU-GAYON Pascal	Chimie oenologie
Mlle DUTRIEU	Physiologie animale
Mme PETIT	Physique
M. BERNET	Génétique
M. FRESNEL	Mathématiques
M. MOYES	Géologie
M. LUTZ	Botanique
M. MOULINES	Chimie
M. MENDES-FRANCE	Mathématiques
M. POUCHARD	Chimie minérale
M. SARDOS	Physique
M. DUMERY	Mécanique
M. GARNIER	Biophysique
M. LESCA	Mathématiques
M. ARTOLA	Mathématiques
M. DRESS	Mathématiques
M. BOUARD	Biologie végétale
M. de MATHAN	Mathématiques
M. ABGRALL	Physique théorique
M. MINNAERT	Physique théorique
M. N	Chimie minérale

Conseiller Administratif :

M. LLORENS

A MES PARENTS

A MON FRERE

A MA FIANCEE

A TOUS CEUX QUI ME

SONT CHERS

A Monsieur le Professeur Raymond CALAS

Doyen Honoraire de la Faculté des Sciences de Bordeaux

A Monsieur le Doyen Jacques VALADE

Professeur de Chimie Organique

à la Faculté des Sciences de Bordeaux

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Bordeaux. Monsieur le Professeur J. VALADE, Doyen de la Faculté des Sciences, m'a accueilli dans son laboratoire et a eu la charge de m'initier à la Recherche. Il m'a souvent prouvé ses qualités humaines et scientifiques ; je tiens à l'assurer de ma plus sincère gratitude et à le remercier pour les marques d'amitié et de confiance qu'il m'a toujours témoignées.

Je tiens à adresser à Monsieur le Professeur R. CALAS, Doyen honoraire de la Faculté, mes plus sincères remerciements pour avoir accepté de faire partie de mon Jury de Thèse.

Je suis infiniment reconnaissant à Madame A. MARCHAND d'avoir guidé mes premiers pas dans le domaine de la spectrographie infrarouge. Elle m'a aidé sans relâche tout au long de ce travail et m'a fait bénéficier de son efficace collaboration. Je la remercie d'avoir bien voulu participer à mon Jury de Thèse.

Je remercie Mademoiselle M.T. FOREL qui, avec beaucoup de gentillesse, s'est toujours montrée disponible pour m'aider à résoudre des problèmes de spectrographie infrarouge et qui a accepté de faire partie de mon Jury de Thèse.

Monsieur F. METRAS m'a aidé au début de mes recherches dans la réalisation de diverses synthèses . Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

Madame A.J. VALADE m'a fait bénéficier avec gentillesse de son aide et de son expérience dans de nombreux domaines. Qu'elle veuille bien accepter ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur le Professeur J. LASCOMBE a toujours manifesté un vif intérêt pour ces recherches ; je le remercie vivement de m'avoir donné

la possibilité d'utiliser les équipements de son Laboratoire. Je ne saurais oublier d'adresser mes remerciements à Monsieur le Professeur PINEAU et Monsieur HUONG, Maître de Recherche au C.N.R.S., pour leurs conseils et à R. CAVAGNAT et J. DEROUAULT pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

Monsieur A. CASALOT a eu l'amabilité de m'aider pour la réalisation de l'appareillage nécessaire à la synthèse de matières premières. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

Je remercie vivement Mademoiselle BOUCHE pour sa gentillesse et sa compétence lors de la réalisation pratique de ce mémoire.

Je ne saurais oublier tous mes camarades de laboratoire qui m'ont aidé dans ce travail par le témoignage de leur amitié et de leur sympathie, et en particulier Mademoiselle M.M. MONCIN pour l'efficacité de son aide.

I N T R O D U C T I O N

L'année 1969 marque le centenaire du tableau périodique de MENDELEEFF. On peut rappeler à cette occasion que ce n'est que quinze ans après la prévision de l'existence et des propriétés de l'ekasilicium, que WINKLER découvrait, en 1886, le germanium et synthétisait le premier composé organique de cet élément, le tétraéthylgermanium.

Par la suite, la chimie du germanium ne connut un essor important qu'après 1940, à l'occasion de la découverte des propriétés semi-conductrices du métal. Durant ces quinze dernières années, elle se développa considérablement, parallèlement à l'intérêt croissant porté à la chimie organique du silicium et de l'étain.

Les dérivés organogermaniés sont principalement étudiés en U.R.S.S., en Hollande et en Inde, mais aussi en France, à Toulouse et à Bordeaux.

Quelques travaux ont en effet été entrepris dans notre Laboratoire, en vue d'une comparaison avec les composés organosiliciés et organostanniques, qui ont déjà fait l'objet de nombreuses recherches.

C'est pourquoi nous avons entrepris de compléter les résultats obtenus en étudiant les dérivés oxygénés du germanium, assez peu connus jusqu'alors. Nous nous sommes attachés à l'obtention de corrélations à propos des composés organiques des éléments de la colonne IV_B.

Pour cela, nous avons réalisé la synthèse de séries de composés alcoxylés, séries pour lesquelles seuls les premiers termes étaient décrits dans la littérature. Nous avons généralisé une méthode de préparation originale mise au point au laboratoire à partir de dérivés stanniques.

Dans la première partie de notre travail nous décrirons la synthèse et les propriétés physiques des divers composés oxygénés préparés.

Dans une deuxième partie, nous aborderons l'étude spectroscopique détaillée de ces différents dérivés, essentiellement l'attribution des vibrations caractéristiques des groupes fonctionnels. Nous considèrerons également les problèmes de structure posés par les dialcoxydialkylgermaniums et par les germaoxacycloalcanes.

Enfin, dans une troisième partie, nous envisagerons la comparaison de nos résultats avec ceux obtenus précédemment pour les composés homologues siliciés et stanniques en nous attachant plus particulièrement au problème de liaison $d_\pi - p_\pi$ entre le métal et l'oxygène. La mise en évidence de la basicité des molécules étudiées permettra cette étude comparative.

L'exposé de nos résultats sera présenté de la façon suivante :

GENERALITES

TECHNIQUES GENERALES

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I — *Synthèse des produits de base.*

CHAPITRE II — *Synthèse des dérivés oxygénés du germanium.*

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE I — *Etude des vibrations relatives aux groupes alkyles directement liés au germanium.*

CHAPITRE II — *Etude des vibrations des groupes alcoxyles liés au germanium.*

TROISIEME PARTIE

CHAPITRE I — *Influence de la nature du métal sur les fréquences de vibration des différents groupes.*

CHAPITRE II — *Relations structure-réactivité dans les composés organométalliques du groupe IV_B.*

GENERALITES

TECHNIQUES GENERALES

A - DOSAGE DES ELEMENTS-

Germanium

Le dosage de germanium dans les composés organométalliques préparés n'a été effectué que dans le cas de composés nouveaux dont on ne connaissait pas les caractéristiques physiques.

Nous avons utilisé la méthode de KRAUSE (1), modifiée par KRAUS et BROWN (2),qui consiste à faire passer le germanium à l'état d'oxyde germanique GeO_2 en détruisant la substance organique par oxydation sulfonitrique ; on facilite l'attaque par addition de faibles quantités de brome (3)

On traite, dans un creuset en quartz calciné à poids constant, 0,2 à 0,4 g de substance par quelques gouttes de brome puis, après réaction avec un mélange de 5 cc d'acide sulfurique et 5 cc d'acide nitrique fumants, on achève l'attaque par évaporation lente au bain de sable jusqu'à obtention d'un résidu blanc, solide. On calcine alors à température modérée jusqu'à poids constant.

X étant le poids de GeO_2 formé et p celui de la prise d'essai, on a :

$$Ge\ \% = \frac{72,6 \times X \times 100}{104,6 \times p}$$

Carbone et hydrogène

Les dosages furent effectués par le laboratoire de microanalyse du CNRS.

Halogènes

Les halogènes directement liés au germanium sont facilement dosés, après hydrolyse alcaline, par la méthode de VOHLARD.

B - CONSTANTES PHYSIQUES

Les indices et les densités de tous les dérivés préparés ont été mesurés à 20°C. Pour la réfraction moléculaire, on a utilisé l'additivité des modules de liaison dont les valeurs ont été empruntées à DENBIGH (4) pour les liaisons purement organiques et CHRISTOPHER (5) pour les composés organogermaniques.

Liaison	Module $cm^3.mole^{-1}$	Liaison	Module $cm^3.mole^{-1}$
C - H	1,69	C - N	1,54
C - C aliph.	1,25	O - H	1,73
C = C	4,16	Ge- C aliph.	3,00
C ≡ C	6,40	Ge- C ar.	4,76
C - C ar. ar.	2,73	Ge- H	3,64
C - O	1,51	Ge- D	3,65
C = O	3,38	Ge- O	2,59
C - Cl	6,53	Ge- Cl	8,00
C - Br	9,37	Ge- Ge	6,85

C - CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES

Spectrographie infrarouge

Les spectres furent enregistrés à l'aide d'un spectrographe infrarouge LEITZ double faisceau simple passage, équipé de prismes ou de réseaux. Les caractéristiques de l'appareil pour les diverses régions étudiées sont rassemblées dans le tableau suivant.

Région spectrale en cm^{-1}	Prisme ou réseau	Largeur spectrale de fente (cm^{-1})	Erreur cm^{-1}	Etalonnage
3700 - 2500	300 t/mn	1	± 1	H_2O et CH_4
1800 - 1300	150 t/mn	1	± 1	H_2O
1300 - 750	NaCl	2,5	± 1	NH_3
750 - 400	KBr	5	± 1	trichloro-1,2,4 benzène

Les composés sensibles à l'hydrolyse furent manipulés en caisson anhydre, sous atmosphère d'argon ou d'hélium. Selon les régions spectrales, nous avons utilisé pour l'enregistrement des spectres des composés en solution dans les solvants organiques, des cellules d'épaisseur variable en NaCl et KBr. Les concentrations ont été de l'ordre de 0,1 à 1 mole par litre pour des épaisseurs de 0,05 à 1 mm.

En ce qui concerne les solvants, nous avons utilisé le tétrachlorure de carbone pour la région de 4000 à 850 cm^{-1}, le sulfure de carbone de 1300 à 400 cm^{-1}, et, lorsque les composés réagissaient avec le

sulfure de carbone, le cyclohexane et l'hexane de 850 à 400 cm^{-1}, et enfin, le chloroforme ou le bromoforme comme donneurs de protons.

Sur chaque spectre ont été enregistrés les spectres de référence (vapeur d'eau, méthane, ammoniac et trichloro-1,2,4 benzène) par rapport auxquels nous avons repéré la position des bandes d'absorption des produits étudiés.

Spectrographie Raman

Les spectres de diffusion de quelques composés à l'état pur furent enregistrés sur un spectrographe Raman type CH-1 CODERG à source Laser He-Ne (raie excitatrice à 6328 Å) de puissance 150 mW. L'appareil comporte une platine à 5 ou 7 passages lumineux ; il est muni d'un réseau de filtrage pour éliminer la lumière diffusée, couplé sur celui d'un monochromateur. Le détecteur est constitué par un photomultiplicateur. Le polariseur est formé par une lame demi-onde ; une lame quart d'onde placée entre la cellule et la fente d'entrée transforme la lumière rectiligne en lumière circulaire permettant ainsi des mesures de polarisation.

On travaille en général avec une fente de largeur spectrale 4 à 8 cm^{-1}.

Le produit à étudier est contenu dans une petite cuvette : il doit être absolument pur et exempt de poussière, aussi après sa distillation est-on obligé de filtrer les échantillons à travers un filtre millipores.

Chromatographie en phase gazeuse

Nous avons vérifié la pureté des dérivés préparés à l'aide de cette technique, chaque fois que leurs constantes physiques et la stabilité des produits le permettaient. L'appareil utilisé était le Hewlett Packard FM 5750 équipé d'une colonne Silicon Rubber 5 %.

Masses moléculaires

La détermination des masses moléculaires de certains composés a été effectuée par cryométrie dans le benzène.

PREMIERE PARTIE

Lorsque nous avons envisagé l'étude de composés oxygénés du germanium, une importante série de travaux venait d'être réalisée au Laboratoire concernant les dérivés alcoxylés du silicium (6 à 10) et de l'étain (11 à 13), que complétaient des résultats obtenus par KRIEGSMAN (14), KRESHKOV (15), CHUMAEVSKI (16, 17) et de nombreux autres auteurs.

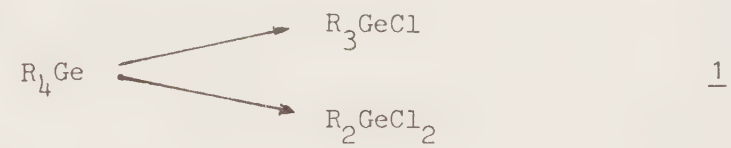
Il faut noter cependant que les résultats obtenus en série silicée concernaient principalement les composés alcoxylés méthylés, alors que dans le cas de l'étain, il s'agissait presque exclusivement de dérivés alcoxybutylés, les composés méthylés ayant une toxicité élevée.

Aussi, afin de pouvoir comparer entre elles les séries de composés isologues du silicium, du germanium et de l'étain, avons-nous synthétisé des composés méthylés et n-butylés des alcoxygermaniums.

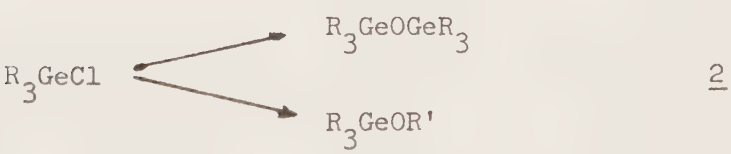
CHAPITRE I

SYNTHESE DES PRODUITS DE BASE

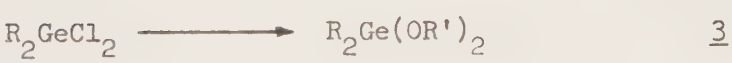
La voie d'accès la plus facile aux dérivés alcoxylés du germanium consiste à partir des dérivés chlorés correspondants (2, 3), eux-mêmes facilement obtenus à partir des tétraalkylgermaniums (1) selon :



1



2



3

Nous envisagerons successivement ces préparations.

I - TETRAALKYLGERMANIUMS

Il existe de nombreuses méthodes de synthèse des tétraalkylgermaniums (18 à 21), la plus communément utilisée au Laboratoire étant l'action du tétrachlorure de germanium sur les organomagnésiens, suivant :

$$GeCl_4 \xrightarrow[\text{excès}]{RMgX} R_4Ge$$

Si l'on ne prend pas la précaution d'opérer avec un très grand excès de réactif de Grignard, la réaction aboutit à un mélange de tétraalkylgermanium et de chlorures de germanium intermédiaires, ($RGeCl_3$, R_2GeCl_2 , R_3GeCl) difficilement séparables.

A - Tétraméthylgermanium

On fait passer bulle à bulle un courant de bromure de méthyle dans un Grignard de 2 litres muni d'une agitation mécanique et contenant 70 g de magnésium et 500 cc d'oxyde de butyle ; l'appareil est protégé contre l'humidité de l'air par des colonnes desséchantes à chlorure de calcium. La réaction, amorcée par chauffage à l'aide d'une lampe électrique, démarre très rapidement. Très exothermique, il est nécessaire de la modérer en refroidissant le Grignard réactionnel par un bain d'eau glacée. La fin de la réaction est signalée par la disparition du magnésium.

On remplace alors la réfrigération ordinaire par une circulation forcée d'eau glacée et on ajoute goutte à goutte au magnésien formé 100 g de $GeCl_4$ en solution dans environ 100 cc d'oxyde de butyle sec, en maintenant l'agitation. Lorsque l'addition est terminée, on porte le mélange réactionnel au reflux durant une journée,après quoi on distille le tétraméthylgermanium directement à partir du Grignard : on recueille 50 g de produit brut.

Après redistillation, on obtient 45 g de produit pur (rendement 72 %).

$E = 43°C$ $\quad n_D^{20} = 1,3898$ $\quad d_4^{20} = 0,9829$

RM calculée pour $C_4H_{12}Ge$: 32,25 RM trouvée : 32,12

Analyse	C	H	Ge
% calculé	36,09	9,02	54,89
% trouvé	36,10	9,00	55,00

B - Tétrabutylgermanium

Après avoir préparé suivant la méthode habituelle le bromure de butylmagnésium en faisant réagir dans un Grignard de 4 litres, 740 g de chlorure de n-butyle sur 190 g de magnésium dans l'éther anhydre, on transvase le magnésien après l'avoir dosé dans deux Grignards de 2 litres, dans lesquels on effectuera la condensation avec $GeCl_4$ dans les proportions de 1 mole de $GeCl_4$ pour 7 moles de magnésien. Lorsque la condensation est terminée, on laisse le mélange réactionnel au reflux durant 4 heures : on effectue ensuite une hydrolyse acide, suivie d'une extraction à l'éther après neutralisation.

Après élimination du solvant, on recueille par distillation 250 g de tétra n-butylgermanium (rendement 85 %).

$E_{0,4} = 105°$ $\quad n_D^{20} = 1,4563$ $\quad d_4^{20} = 0,9327$

RM calculée pour $C_{16}H_{36}Ge$: 87,78 RM trouvée: 87,84

Analyse	C	H	Ge
% calculé	63,79	11,96	24,25
% trouvé	63,55	11,91	24,20

II - DERIVES CHLORES DU GERMANIUM DU TYPE R_nGeCl_{4-n}

Nous avons envisagé les cas où n = 2 et 3 et R = CH_3 et nC_4H_9.

A - Dérivés méthylés

1° - $(CH_3)_3GeCl$

Nous avons utilisé la méthode décrite par M. KUMADA (22) et ses collaborateurs, qui consiste à faire réagir, dans des proportions stoéchiométriques, du tétrachlorure de germanium, du chlorure d'acétyle et du chlorure d'aluminium :

$$(CH_3)_4Ge \xrightarrow[AlCl_3]{CH_3COCl} (CH_3)_3GeCl$$

Mode opératoire :

Dans un Grignard de 150 cc contenant 15,1 g de $AlCl_3$ en poudre et 15 g de $(CH_3)_4Ge$, on ajoute goutte à goutte en maintenant une vive agitation, 8,8 g de chlorure d'acétyle fraîchement distillé ; on observe, lors de l'addition, un dégagement de chaleur. Lorsque l'addition est terminée, on maintient l'agitation durant deux heures, après quoi on transvase le contenu du Grignard dans un appareil à distiller et on distille à pression ordinaire. On recueille 14 g de produit (rendement 75 %).

E = 97-98° $\quad n_D^{20} = 1,4340 \quad d_4^{20} = 1,2440$

RM calculé pour C_3H_9GeCl : 32,21 RM trouvée : 32,15

Analyse	C	H	Cl
% calculé	23,53	5,94	23,20
% trouvé	23,50	5,76	23,25

2° - $(CH_3)_2GeCl_2$

La synthèse décrite par KUMADA (22) pouvait être utilisée pour le diméthyldichlorogermanium. Plusieurs essais nous ont conduit à des rendements très faibles qui, ajoutés aux difficultés rencontrées lors de la préparation de $(CH_3)_4Ge$, nous ont incité à rejeter cette méthode.

Nous avons eu recours à la synthèse directe de ROCHOW, améliorée par MOEDRITZER (23), qui consiste à traiter à chaud le germanium métallique par le chlorure de méthyle :

$$Ge/Cu \xrightarrow[t°]{CH_3Cl} (CH_3)_2GeCl_2 , (CH_3)_3GeCl , CH_3GeCl_3$$

Si l'on prend soin d'opérer dans des conditions bien déterminées, on recueille, en fin d'expérience, un mélange très riche en dérivé dichloré.

Mode opératoire :

L'appareillage consiste en un tube de quartz de 30 cm de section, placé en position inclinée à 15° dans un four. La partie inférieure communique avec deux pièges ; l'un refroidi à -20° par un mélange glace-sel pour recueillir le dérivé germanié, l'autre à -80° par un mélange carboglace-acétone pour condenser le chlorure de méthyle en excès. On fait arriver à la partie supérieure un courant de chlorure de méthyle, préalablement desséché par des barboteurs à acide sulfurique, à potasse concentrée, dont le débit est contrôlé par compte-bulles.

Dans le tube de quartz, on introduit un mélange intime de germanium (100 g) et de cuivre (40 g) en poudre que l'on enserre par deux tampons de laine de verre.

La température du four est alors réglée à 400° ± 10° .

On laisse passer le courant de CH_3Cl durant une quinzaine d'heures, la fin de la réaction étant signalée par le fait qu'il ne se forme

plus de produit dans le premier piège.

Par distillation à l'aide d'une colonne à bande tournante, on recueille finalement 180 g de diméthyldichlorogermanium pur.

$E = 121 - 122°$ $\quad n_D^{20} = 1,4550$ $\quad d_4^{20} = 1,4935$

RM calculée pour $C_2H_6Cl_2Ge$: 32,14 RM trouvée : 32,10

Analyse	C	H	Cl
% calculé	13,80	3,45	40,80
% trouvé	13,40	3,28	41,20

B - Dérivés butylés

Nous avons synthétisé le tributylchlorogermanium et le dibutyldichlorogermanium suivant le principe de la réaction de KOSCHECHKOV décrit par VAN DER KERK (18).

1° - $(nC_4H_9)_3GeCl$

On ajoute goutte à goutte et en agitant 7,1 g (0,033 mole) de tétrachlorure de germanium à un mélange de 31,8 g (0,10 mole) de tétrabutylgermanium et 2,5 g (0,02 mole) de chlorure d'aluminium contenus dans un Grignard de 150 cc chauffé à 200°. Lorsque l'addition est terminée, on continue de chauffer en maintenant l'agitation durant 30 minutes, on lave ensuite le mélange réactionnel par 100 cc d'acide chlorhydrique 12 N. La phase organique est alors extraite au pentane et séchée sur $CaCl_2$.

Après élimination du solvant, on récupère par distillation 23 g de tributylchlorogermanium (rendement 80 %).

$E_{0,4} = 80 - 82°$ $\quad n_D^{20} = 1,4651$ $\quad d_4^{20} = 1,050$

RM calculée pour $C_{12}H_{27}ClGe$: 73,88 RM trouvée : 73,70

Analyse	C	H	Cl
% calculé	51,52	9,66	12,70
% trouvé	51,65	9,66	12,79

2° - $(nC_4H_9)_2GeCl_2$

On ajoute goutte à goutte, en deux heures, et en maintenant une vive agitation, 16,8 g (0,08 mole) de $GeCl_4$ à un mélange de 27,8 g (0,09 mole) de tétrabutylgermanium et 2 g (0,015 mole) de chlorure d'aluminium, porté à 200°C.

Lorsque l'addition est terminée, on maintient le chauffage durant 3 heures après quoi on distille sous vide. Le produit obtenu contient du tributylchlorogermanium qu'il est nécessaire de séparer par une distillation soignée. On obtient finalement 27 g de produit (rendement 68 %).

$E_{0,3} = 70 - 75°$ $\quad n_D^{20} = 1,4719$ $\quad d_4^{20} = 1,1853$

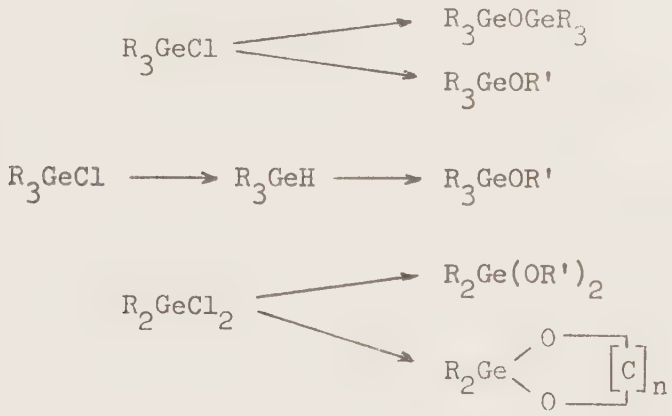
RM calculée pour $C_8H_{18}Cl_2Ge$ = 59,92 RM trouvée = 60,90

Analyse	C	H	Cl
% calculé	37,21	6,97	27,52
% trouvé	37,70	7,14	27,30

CHAPITRE II

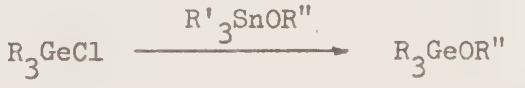
SYNTHESE DES DERIVES OXYGENES DU GERMANIUM

Il existe un grand nombre de méthodes permettant d'accéder aux dérivés oxygénés du germanium : on peut les obtenir à partir des halogénures, des hydrures ou des oxydes organogermaniés, suivant :

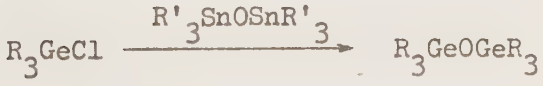


Dans le cas des dérivés méthylés monoalcoxylés nous avons cependant utilisé une méthode originale mise au point au laboratoire (24) basée sur une réaction d'échange SiCl/SnO que nous avons étendue au cas des dérivés germaniés : GeCl/GeO.

Nous avons ainsi réalisé les réactions suivantes :



et



R	n_D^{20}	d_4^{20}	Eb°C (mm Hg)	% C		% H		RM		Rdt
				Calc.	trouvé	Calc.	trouvé	Calc.	trouvé	%
CH_3	1,4020	1,0810	87-89	32,75	32,28	8,06	8,10	33,31	33,50	80
C_2H_5	1,4081	1,0644	100-102	36,90	36,50	8,60	8,61	37,88	37,80	80
nC_3H_7	1,4128	1,0350	118-120	40,67	40,64	9,04	8,97	42,57	42,62	80
nC_8H_{17}	1,4371	0,9853	121-122	53,44	52,90	10,53	10,45	65,72	65,67	80
iC_3H_7	1,4143	1,0263	105-106	40,67	40,80	9,05	8,80	42,30	41,80	60
tC_4H_9	1,4160	1,0150	118-120	43,93	44,05	9,42	9,50	47,20	47,15	40
C_6H_{11}	1,4553	1,0753	94-95 (70)	49,76	49,65	9,23	9,34	52,08	52,80	65
C_6H_5	1,5120	1,1840	107-108(18)	51,18	51,16	6,63	6,54	53,07	53,47	80

TABLEAU I

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES MONOALCOXYTRIMETHYLGERMANIUMS

$(CH_3)_3GeOR$

I - MONOALCOXYGERMANIUMS

A - Synthèse des composés méthylés $(CH_3)_3GeOR$

Nous avons utilisé pour la préparation de ces dérivés, la réaction de transalcoxylation à partir des dérivés stanniques qui peut être schématisée par la réaction :

$$(CH_3)_3GeCl + (nC_4H_9)_3SnOR \longrightarrow (CH_3)_3GeOR + (nC_4H_9)_3SnCl$$

Cette méthode présente un double avantage : d'une part les composés stanniques ont un point d'ébullition élevé, ce qui permet de récupérer l'alcoxygermanium pur en tête de distillation, d'autre part la réaction est en général totale et conduit à d'excellents rendements. La méthode générale consiste à ajouter goutte à goutte le dérivé stannique, en léger excès, au composé chlorogermanié. La réaction est très exothermique et, le dégagement de chaleur terminé, on distille le mélange.

Nous avons ainsi préparé 8 composés du type $(CH_3)_3GeOR$ pour R = CH_3 , C_2H_5 , nC_3H_7 , nC_8H_{17} , iC_3H_7 , tC_4H_9 , C_6H_{11} et C_6H_5 .

Leurs caractéristiques physiques sont rassemblées dans le tableau I.

B - Synthèse des composés butylés $(nC_4H_9)_3GeOR$

Du fait de leur point d'ébullition élevé, nous n'avons pas pu appliquer la méthode de transalcoxylation pour la préparation de tous les composés alcoxylés du type $(nC_4H_9)_3GeOR$, qu'il aurait été trop difficile de séparer des composés stanniques. Seuls, les deux premiers termes de cette série, pour R = CH_3 et C_2H_5 , ont été préparés à partir des méthoxytributylétains et éthoxytributylétains correspondants.

Les dérivés alcoxylés pour R = iC_3H_7 , nC_8H_{17} , C_6H_{11} et C_6H_5 ont été obtenus à partir du tributylgermane et des alcools d'après

R	n_D^{20}	d_4^{20}	Eb°C (mm Hg)	% C		% H		RM		Rdt
				Calc.	trouvé	Calc.	trouvé	Calc.	trouvé	%
CH_3	1,4508	0,9897	75 (0,1)	56,73	56,60	10,91	10,80	74,98	74,78	85
C_2H_5	1,4485	0,9721	85 (0,6)	58,13	58,08	11,07	10,95	79,60	79,59	80
nC_8H_{17}	1,4560	0,8945	135 (0,5)	64,40	64,40	11,75	11,80	107,32	108,10	80
iC_3H_7	1,4474	0,9645	80 (0,2)	59,40	59,59	11,22	11,29	84,24	84,08	70
tC_4H_9	1,4490	0,9564	82 (0,2)	60,56	60,70	11,35	11,40	88,87	88,90	80
C_6H_{11}	1,4668	0,9967	127 (0,5)	62,97	63,05	11,08	11,10	96,00	95,60	75
C_6H_5	1,4966	1,0388	145 (0,5)	64,10	63,95	9,49	9,54	94,86	94,85	80

TABLEAU II

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES MONOALCOXYTRIBUTYLGERMANIUMS

$(nC_4H_9)_3GeOR$

une méthode, décrite par SATGE (25),qui consiste à faire réagir les alcools correspondants sur le tributylgermane suivant la réaction :

$$(nC_4H_9)_3GeH + ROH \xrightarrow{Cu} (nC_4H_9)_3GeOR + H_2$$

Mode opératoire :

On porte au reflux dans un petit ballon de 50 cc, 0,5 mole de $(C_4H_9)_3GeH$ avec 0,5 mole d'alcool, distillé auparavant sur sodium, en présence de cuivre réduit comme catalyseur. La fin de la réaction intervient lorsqu'on n'observe plus de reflux. On distille alors le dérivé germanié sous pression réduite.

Cependant pour R = tC_4H_9 , l'application de cette méthode ne conduit qu'à de très faibles rendements. Nous avons eu recours à un autre procédé consistant à faire agir le tributylchlorogermanium sur le tertiobutylate de potassium en solution dans l'alcool tertiobutylique absolu:

$$(nC_4H_9)_3GeCl + tC_4H_9OK \longrightarrow (nC_4H_9)_3GeOtC_4H_9 + KCl$$

Mode opératoire :

On ajoute goutte à goutte et en agitant 8 g (0,028 mole) de $(C_4H_9)_3GeCl$ à 3,2 g (0,028 mole) de tC_4H_9OK dissous dans de l'alcool tertiobutylique absolu. Après addition, on porte le mélange au reflux durant une heure. Il se forme un précipité de KCl. Après refroidissement, on ajoute de l'éther anhydre et sépare le précipité par centrifugation. Après l'avoir lavé par un peu d'éther, on rassemble les phases éthérées et on élimine le solvant sous pression réduite, puis le tertiobutanol par distillation ; on isole, enfin, le dérivé germanié par distillation sous pression réduite.

Les caractéristiques physiques des tributylalcoxygermaniums préparés sont rassemblées dans le tableau II.

R	n_D^{20}	d_4^{20}	Eb°C (mm Hg)	% C		% H		RM		Rdt
				Calc.	trouvé	Calc.	trouvé	Calc.	trouvé	%
CH_3	1,4132	1,2201	120	29,09	30,04	7,27	7,35	34,17	33,80	70
C_2H_5	1,4130	1,1130	82-83	37,30	37,20	8,30	7,90	43,60	43,25	70
nC_3H_7	1,4215	1,0595	96-98	43,44	43,57	9,05	9,10	52,86	52,95	80
nC_8H_{17}	1,4456	0,9756	125-126(0,5)	59,83	60,10	11,08	11,10	99,16	99,20	85
iC_3H_7	1,4115	1,0360	101-103(25)	43,44	43,40	9,05	0,06	52,86	53,02	70
tC_4H_9	1,4361	1,1445	87-88 (0,1)	48,20	48,64	9,64	9,70	57,12	56,90	75

TABLEAU III

CONSTANTES PHYSIQUES DES DIMETHYLDIALCOXYGERMANIUMS

$(CH_3)_2Ge(OR)_2$

II - DIALCOXYGERMANIUMS

A - Préparation des diméthyldialcoxygermaniums $(CH_3)_2Ge(OR)_2$

Ils ont été synthétisés d'après une méthode décrite par PONOMARENKO et ses collaborateurs (26), résumée par le schéma suivant :

$$(CH_3)_2GeCl_2 + 2ROH \xrightarrow[C_6H_6]{NH_3} (CH_3)_2Ge(OR)_2$$

Mode opératoire :

Après avoir mélangé dans un Grignard une solution de 0,5 mole de $(CH_3)_2GeCl_2$ dans 50 cc de benzène anhydre à une solution de 2 moles d'alcool dans 50 cc de benzène anhydre, on fait passer dans le mélange un courant d'ammoniac sec. Après un temps très court, on observe une réaction exothermique avec formation d'un précipité blanc floconneux de NH_4Cl. Quand le dégagement de chaleur cesse, la réaction est terminée. On chauffe alors légèrement le Grignard pour éliminer l'ammoniac en excès et on centrifuge le milieu réactionnel ; on élimine ensuite le solvant et l'alcool en excès,et on isole par distillation le dialcoxygermanium synthétisé.

Nous avons préparé par cette méthode les diméthyldialcoxygermaniums suivants :

$(CH_3)_2Ge(OR)_2$ avec R = CH_3 , C_2H_5 , nC_3H_7 , nC_8H_{17} , iC_3H_7 et tC_4H_9

dont les propriétés et caractéristiques physiques sont rassemblées dans le tableau III.

R	n_D^{20}	d_4^{20}	Eb° (mm Hg)	% C		% H		RM		Rdt
				Calc.	trouvé	Calc.	trouvé	Calc.	trouvé	%
CH_3	1,4370	0,9586	115 (13)	48,20	48,49	9,63	9,60	68,12	68,05	70
C_2H_5	1,4357	0,9853	106 (8)	51,98	52,01	10,11	10,07	71,32	71,32	80
nC_3H_7	1,4360	0,9925	87 (0,2)	55,08	55,12	10,48	10,58	80,62	80,35	75
nC_8H_{17}	1,4525	0,9483	140 (0,2)	64,72	64,43	11,69	11,53	126,94	126,75	65
iC_3H_7	1,4390	0,8880	70-73 (0,3)	55,90	54,00	10,48	10,35	80,62	80,40	70
tC_4H_9	1,4450	0,9845	85 (0,2)	57,66	58,10	10,81	11,02	89,90	90,02	65

TABLEAU IV

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES DIALCOXYDITUBYLGERMANIUMS

$(nC_4H_9)_2Ge(OR)_2$

B - Synthèse des dibutyldialcoxygermaniums

Ils ont été synthétisés suivant une méthode décrite par MEHROTRA et ses collaborateurs (27) qui consiste à faire réagir une molécule de dibutyldichlorogermanium avec deux molécules d'alcool en solution dans du benzène anhydre sous courant d'ammoniac, suivant :

$$(nC_4H_9)GeCl_2 + 2ROH + 2NH_3 \xrightarrow{C_6H_6} (nC_4H_9)_2Ge(OR)_2 + 2NH_4Cl$$

Nous avons ainsi synthétisé une série de 6 dérivés de formule générale $(nC_4H_9)_2Ge(OR)_2$ pour : R = CH_3 , C_2H_5 , nC_3H_7 , nC_8H_{17} , iC_3H_7 et tC_4H_9 , dont les caractéristiques physiques sont rassemblées dans le tableau IV.

Mode opératoire :

Dans un Grignard de 250 cc équipé d'une agitation mécanique, on mélange une solution de 0,5 mole de dérivé dichlorogermanié dans 50 cc de benzène anhydre avec une solution de 2 moles d'alcool absolu dans 50 cc de benzène anhydre. On fait alors passer un courant d'ammoniac desséché par des tubes de potasse. Il apparaît un précipité très abondant de NH_4Cl en même temps que l'on note un fort dégagement de chaleur. La fin de la réaction est signalée par le refroidissement du Grignard. On centrifuge alors le milieu réactionnel pour séparer le précipité que l'on lave avec un peu de benzène anhydre. Les différentes phases benzéniques sont rassemblées et on élimine le solvant et l'excès d'alcool sous pression normale. On obtient alors le dérivé dialcoxygermanié préparé, que l'on purifie par distillation sous vide.

III - HEXAALKYLDIGERMOXANES

La méthode d'obtention classique de dérivés symétriques du type $R_3GeOGeR_3$ consiste à réaliser l'hydrolyse alcaline du dérivé halogéné correspondant suivant :

$$2R_3GeCl \xrightarrow{H_2O} R_3GeOGeR_3$$

A - Synthèse de l'hexaméthyldigermoxane

Un certain nombre d'auteurs (28, 29) réalisèrent la préparation de $(CH_3)_3GeOGe(CH_3)_3$ suivant cette méthode, dont le rendement est cependant médiocre (environ 40 %).

Nous avons préféré recourir à une réaction d'échange GeCl/GeOGe à l'aide de l'hexabutyldistannoxane selon :

$$2(CH_3)_3GeCl + (nC_4H_9)_6Sn_2O \longrightarrow (CH_3)_3GeOGe(CH_3)_3 + 2(nC_4H_9)_3SnCl$$

Ce procédé permet de simplifier au maximum les différentes opérations, le dérivé synthétisé pouvant être distillé directement après addition.

Mode opératoire :

On laisse tomber goutte à goutte 9,7 g (0,016 mole) de dérivé stannique dans 5 g (0,032 mole) de dérivé chlorogermanié en agitant le mélange réactionnel à l'aide d'un agitateur magnétique. La réaction provoque un dégagement de chaleur important ; lorsque celui-ci cesse, on distille le dérivé germanié qui passe en tête ; on recueille 3,8 g (rendement 92 %).

$E = 138 - 140°$ $\quad n_D^{20} = 1,4300$ $\quad d_4^{20} = 1,2177$

RM calculée pour $C_6H_{18}Ge_2O$ = 53,46 $\qquad$ RM trouvée = 53,44

Analyse	C	H	Ge
% calculé	28,57	7,14	57,93
% trouvé	28,65	7,20	58,05

B - *Synthèse de l'hexabutyldigermoxane*

La réaction d'échange à partir de $(C_4H_9)_6Sn_2O$ ne peut être utilisée, les points d'ébullition des dérivés stanniques et germaniés étant trop voisins, il y aurait de grands problèmes de purification. D'autre part, la réaction d'hydrolyse de $(nC_4H_9)_3GeCl$ donne cette fois de très bons rendements, comme l'a signalé ANDERSON (30) : il suffit d'hydrolyser le tributylchlorogermanium par une solution de soude :

$$(nC_4H_9)_3GeCl + NaOH \longrightarrow (nC_4H_9)_3GeOGe(nC_4H_9)_3 + NaCl$$

Mode opératoire :

On verse 10 g (0,035 mole) de $(nC_4H_9)_3GeCl$ dans un ballon de 50 cc contenant 20 cc d'une solution de soude à 15 %, en agitant énergiquement. On note un dégagement de chaleur très important. On extrait la phase organique au pentane, on la sèche sur Na_2SO_4 et distille le dérivé germanié sous vide après avoir éliminé le solvant. On recueille 8,3 g (rendement 92 %).

E = 173° $\quad n_D^{20} = 1,4648 \quad d_4^{20} = 1,0240$

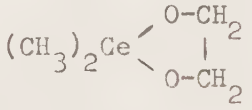
RM calculée pour $C_{24}H_{34}Ge_2O$ = 136,80 RM trouvée = 136,10

Analyse	C	H	Ge
% calculé	57,14	10,71	28,97
% trouvé	56,90	10,67	29,10

IV - PREPARATION DES GERMAOXACYCLOALCANES

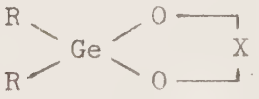
A - Synthèse des dérivés méthylés

Il n'existe pratiquement pas de renseignements concernant les dérivés méthylés cycliques ce qui est sans doute dû à la difficulté de leur préparation et surtout à leur instabilité. Seuls SCHMIDT et WIEBER d'une part (31), ZUEVA et ses collaborateurs d'autre part (26) ont synthétisé le premier terme de la série, correspondant à l'éthylène glycol, par des méthodes relativement semblables.



Ces auteurs se sont tous heurtés au fait que le composé, extrêmement hydrolysable, était impossible à conserver car il se condense par élimination d'eau pour former un polymère.

Récemment, KORB (33) a décrit la synthèse et les propriétés de quelques dérivés cycliques méthylés et butylés du germanium dont il a envisagé les structures. Son étude a surtout porté sur des composés de formule générale



avec $X = (CH_2)_6$ ou C_6H_4

Nous avons, pour notre part, utilisé le procédé décrit par ZUEVA et ses collaborateurs, en prenant toutefois comme solvant le tétrahydrofuranne anhydre à la place du benzène. La réaction peut être schématisée par l'équation :

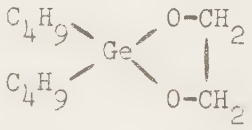
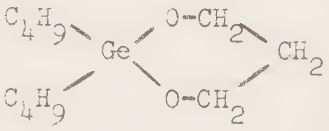
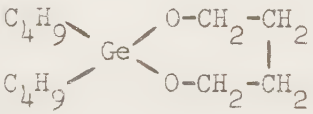
COMPOSÉ	n_D^{20}	d_4^{20}	Eb°C (mm Hg)	% C		% H		RM		Rdt
				Calc.	trouvé	Calc.	trouvé	Calc.	trouvé	%
	1,4665	1,1590	100 (2,5)	48,53	48,73	8,90	8,92	59,99	60,10	55
	1,4710	1,1290	80 (1,5)	50,57	50,48	9,19	9,08	64,62	64,60	60
	1,4720	1,1120	100 (2,5)	52,36	51,90	9,45	9,30	69,25	69,20	60

TABLEAU V

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES GERMAOXACYCLOALCANES

Mode opératoire :

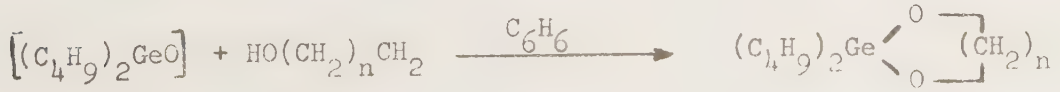
Dans un Grignard de 250 cc équipé d'une agitation mécanique, on mélange une solution de 0,05 mole de $(CH_3)_2GeCl_2$ dans 50 cc de THF anhydre avec 0,05 mole de diol anhydre dans 50 cc de THF anhydre. Après l'addition on fait passer un courant de NH_3 desséché sur potasse,ce qui provoque l'apparition d'un précipité abondant de NH_4Cl ainsi qu'un fort dégagement de chaleur. Lorsque celui-ci s'atténue, on porte le mélange réactionnel au reflux du THF durant une heure en maintenant le passage de l'ammoniac et l'agitation. On centrifuge ensuite le mélange réactionnel pour séparer le précipité de NH_4Cl qu'on lave avec un peu de THF. Les phases organiques sont alors rassemblées et on distille le dérivé germanié après avoir éliminé le solvant.

B - Synthèse des dérivés butylés

Contrairement aux dérivés méthylés, les dérivés cycliques butylés du germanium de formule générale :

sont connus pour n = 2, 3 et 4 ainsi que pour des cycles substitués en α ou en β (33,34).

Nous avons utilisé pour leur préparation la méthode employée par MEHROTRA et ses collaborateurs (34) qui consiste à faire agir un diol sur le dérivé $[(C_4H_9)_2GeO]$ en présence d'une faible quantité d'acide paratoluènesulfonique comme catalyseur suivant la réaction :



Mode opératoire :

On met au reflux du benzène dans un appareil de DEAN et STARK 0,05 mole $[(C_4H_9)_2GeO]$ et 0,06 mole de diol durant 20 heures. Après refroidissement on neutralise la solution par quelques gouttes de triéthylamine. On élimine alors le benzène par distillation et on traite le mélange réactionnel pour enlever le diol en excès par de l'éther de pétrole anhydre, solvant dans lequel il est insoluble. Le solvant est éliminé, puis on distille le dérivé germanié sous pression réduite.

Les constantes physiques des dérivés préparés sont rassemblées dans le tableau V.

DEUXIEME PARTIE

Lorsque nous avons commencé ce travail les résultats concernant l'étude spectroscopique des dérivés alcoxylés du germanium, et plus particulièrement ceux de la liaison Ge-O-C étaient peu nombreux et parfois divergents (35-38).

Aussi, avons-nous repris le problème à sa base en faisant une étude systématique de séries de composés alcoxylés. Ceci nous a permis de faire une comparaison plus aisée de ces dérivés d'une part les uns par rapport aux autres, d'autre part, avec les familles de dérivés siliciés et stanniques homologues.

On sait que si tous les atomes d'une même molécule entrent en mouvement au cours d'une vibration normale, les amplitudes des déplacements respectifs des atomes peuvent être différentes ; on peut, dans ce cas, considérer certaines fractions de la molécule comme pratiquement indépendantes (37). Cette remarque nous a été précieuse pour faire l'étude spectroscopique des dérivés mono- et dialcoxylés du germanium.

Les molécules étudiées appartiennent à quatre types de structure ayant respectivement pour squelette :

$$C_3 \equiv Ge\text{-}O\text{-}Ge \equiv C_3 \quad , \quad C_3 \equiv Ge\text{-}O\text{-}C \quad , \quad C_2 = Ge = (OC)_2$$

$$C_2 = Ge\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!\diagup\!\!\diagdown\!\!\begin{matrix} \\ \end{matrix}\!\!\left[\dot{C}\right]_n$$

Afin de faciliter le raisonnement, nous avons désigné les composés synthétisés par un numéro.

R_4Ge : R = CH_3 (I) ; R = nC_4H_9 (V)

R_nGeCl_{4-n} : n = 3 : R = CH_3 (II) ; R = nC_4H_9 (VI)

n = 2 ; R = CH_3 (III) ; R = nC_4H_9 (VII)

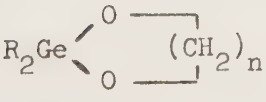
$R_3GeOGeR_3$: R = CH_3 (IV) ; R = nC_4H_9 (VIII)

$R_3Ge(OR')$: R = CH_3 R' = CH_3 (IX) , C_2H_5 (X) , nC_3H_7 (XI) nC_8H_{17} (XII) , iC_3H_7 (XIII) , tC_4H_9 (XIV) , C_6H_{11} (XV) , C_6H_5 (XVI).

R = nC_4H_9 R' = CH_3 (XVII) , C_2H_5 (XVIII) , nC_8H_{17} (XIX) , iC_3H_7 (XX) , tC_4H_9 (XXI) , C_6H_{11} (XXII) , C_6H_5 (XXIII).

$R_2Ge(OR')_2$: R = CH_3 R' = CH_3 (XXIV) , C_2H_5 (XXV) , nC_3H_7 (XXVI) , nC_8H_{17} (XXVII) , iC_3H_7 (XXVIII) , tC_4H_9 (XXIX).

R = nC_4H_9 R' = CH_3 (XXX) , C_2H_5 (XXXI) , nC_3H_7 (XXXII) , nC_8H_{17} (XXXIII) , iC_3H_7 (XXXIV) , tC_4H_9 (XXXV).



: R = CH_3 , n = 2 (XXXVI)

R = nC_4H_9 , n = 2 (XXXVII) , n = 3 (XXXVIII) , n = 4 (XXXIX).

Les spectres infrarouges de tous ces composés ont été enregistrés dans les domaines de fréquence 3600-2700 cm^{-1} et 1500-400 cm^{-1} en solution dans les solvants appropriés.

Les tableaux A à E rassemblent les résultats obtenus que nous allons discuter de la façon suivante : nous envisagerons tout d'abord les vibrations des substituants méthyles et butyles liés au germanium, puis nous aborderons l'étude des fréquences de vibrations caractéristiques d'un digermoxane (GeOGe), d'un monoalcoxygermanium (GeOC), d'un dialcoxygermanium (OGeO) et d'un germaoxacycloalcane.

CHAPITRE I

ETUDE DES VIBRATIONS RELATIVES AUX GROUPES ALKYLES DIRECTEMENT LIES AU GERMANIUM

I - ATTRIBUTION DES VIBRATIONS CARACTERISTIQUES DES GROUPES METHYLES LIES AU GERMANIUM

1) Vibrations de valence des groupes CH_3

Les spectres des composés $(CH_3)_4Ge$, $(CH_3)_3GeCl$ et $(CH_3)_2GeCl_2$ présentent deux bandes fortes entre 3000 et 2900 cm^{-1} qui peuvent être attribuées, en accord avec VAN DE VONDEL (39), aux vibrations de valence $\nu(CH_3)$; elles n'apparaissent pas dans les spectres des dérivés butylés. On attribue les bandes de plus basse fréquence, se trouvant respectivement à 2904, 2906 et 2928 cm^{-1} dans les spectres des dérivés I, II et III, à la vibration de valence symétrique $\nu_s(CH_3)_{Ge}$, puisque dans le dérivé $(CH_3)_3GeGe(CH_3)_3$ une raie Raman forte et polarisée a été observée à 2904 cm^{-1} (40). Par analogie et en accord avec MARKOVA (41), dans la série des dérivés mono- et dialcoxylés étudiés, les suites de fréquence à 2905 $\pm$ 6 cm^{-1} et 2920 $\pm$ 5 cm^{-1} sont affectées à la vibration de valence $\nu_s(CH_3)_{Ge}$.

Quant aux vibrations ν_a et $\nu'_s\,(CH_3)_{Ge}$, elles sont attendues dans la même région. Dans les spectres des composés (I) et (II) on observe une seule bande très forte respectivement à 2970 et 2978 cm^{-1} . La bande large que l'on trouve dans les spectres des composés (IX) à (XVI) à 2974 $\pm$ 9 cm^{-1} sera attribuée à l'ensemble des vibrations $(\nu_a + \nu'_s)(CH_3)_{Ge}$ sans qu'il soit possible de les distinguer. Dans les composés (XII) et (XIII) cette absorption est sans doute masquée par les bandes propres aux substituants alcoxylés iC_3H_7 et tC_4H_9 .

Dans le cas des dérivés dialcoxylés la vibration $\nu_a(CH_3)_{Ge}$ correspond à la suite de fréquences à 2982 $\pm$ 7 cm^{-1} .

2) *Vibration de déformation* $\delta\ (CH_3)_{Ge}$

A la vibration de déformation symétrique d'un ou de plusieurs groupes méthyles liés à un atome métallique M, correspond toujours une très forte bande de fréquence variable avec la nature du métal. D'après les différents spectres enregistrés et en accord avec d'autres auteurs (38, 42), on note dans le cas des dérivés monoalkylés et dialkylés une très forte bande située respectivement à 1237 ± cm^{-1} et 1240 ± 4 cm^{-1} et qui n'est pas observée dans les composés butylés. Enfin, puisque dans le cas de $(CH_3)_3GeGe(CH_3)_3$ on observe une raie Raman forte et polarisée à 1243 cm^{-1}, on peut attribuer, comme l'a fait CHUMAEVSKI (16),ces deux suites de fréquences à la vibration de déformation symétrique $\delta_s(CH_3)_{Ge}$.

L'absorption, située à 1406 cm^{-1} dans $(CH_3)_2GeCl_2$ et CH_3GeCl_3 (43, 44) et 1411 cm^{-1} dans $(CH_3)_3GeCl$ (39) et que l'on observe dans tous les spectres vers 1403 ± 5 cm^{-1} sous forme d'une bande forte et large, sera attribuée à l'ensemble des deux vibrations de déformation $(\delta_a + \delta'_s)(CH_3)_{Ge}$.

Remarquons que lorsque le radical du composé alcoxylé possède plus de deux atomes de carbone (dérivés X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVIII, XXIV, XXV, XXVI, XXVII), on note la présence vers 1380 cm^{-1} d'une bande attribuée à la vibration de déformation $\delta_s(CH_3)_C$ (45).

3) *Vibrations de balancement ou "rocking" des* CH_3

Lors de l'étude des spectres des dérivés de la famille $(CH_3)_nGeCl_{n-4}$, différents auteurs attribuèrent les vibrations de rocking des groupes CH_3 aux absorptions situées à 825 cm^{-1} pour n = 4, 835 cm^{-1} pour n = 3 et 847 , 825 et 770 cm^{-1} pour n = 2 (38,39,43,44). Nous retrouvons dans les spectres des composés étudiés des suites de bandes respectivement à 824 ± 3 cm^{-1} , 800 ± 6 cm^{-1} et 756 ± 6 cm^{-1} que nous attribuerons aux trois vibrations de rocking des groupes CH_3 liés au germanium $r(CH_3)_{Ge}$.

Il faut noter que,dans le cas des dérivés chlorés du germanium, les fréquences observées se trouvent à des valeurs supérieures à celles des composés alcoxylés correspondants. On pourrait expliquer ce phénomène

par l'effet-I du chlore qui attire les électrons d'une façon plus importante, ce qui amène un racourcissement de la liaison Ge-Cl et une augmentation de la fréquence de vibration de ce groupe. On rejoint ainsi la remarque faite par MATHIS lors de l'étude des vibrations du groupe Ge-H (46).

4) *Vibrations de valence ν(GeC)*

Le nombre des vibrations ν(GeC) va dépendre d'une façon générale du degré de symétrie de la molécule étudiée.

Pour $(CH_3)_4Ge$ (I) et $(CH_3)_3GeCl$(II), la molécule peut posséder un axe ternaire : on attend uniquement une vibration symétrique ν_s(GeC) et une vibration dégénérée ν_d(GeC) .

Dans le cas où le substituant est un groupe alcoxylé OR', il est possible que la symétrie ternaire n'existe plus et que l'on doive attendre théoriquement, outre la vibration ν_s(GeC), les vibrations ν'_s et ν_a(GeC) provenant de la levée de dégénérescence ; leurs fréquences se situeront au voisinage de la valeur ν_d observée dans les composés à axe ternaire.

Pour les dérivés du type $(CH_3)_2Ge\Sigma_2$, Σ étant un halogène ou un groupe alcoxyle, on ne prévoit qu'une vibration symétrique ν_s(GeC) et une vibration antisymétrique ν_a(GeC).

Par analogie avec les études antérieures de composés homologues siliciés et stanniques, le domaine d'absorption de ces vibrations est prévu entre 800 et 400 cm^{-1} . Des calculs théoriques effectués sur des molécules plus simples (47) ont montré que la vibration de déformation du squelette peut être très voisine de la vibration symétrique ν_s(GeC) ce qui augmente la difficulté d'interprétation du spectre infrarouge.

On n'observe sur le spectre infrarouge de $(CH_3)_4Ge$ qu'une seule bande forte à 600 cm^{-1} , alors que le spectre Raman donné par divers auteurs (20, 48-52) présente deux raies à 595 et 560 cm^{-1} attribuées respectivement à ν_d et ν_s(GeC).

Sur nos spectres de $(CH_3)_3GeCl$ (II) et $\left[(CH_3)_3Ge\right]_2O$ (IV) ainsi que sur ceux des composés IX à XVI, on relève deux groupes de bandes :

un doublet intense à 614 ± 3 cm^{-1}, 605 ± 4 cm^{-1} et une faible absorption à 569 ± 3 cm^{-1} . A la plus basse fréquence correspond une raie Raman polarisée pour les dérivés IV, IX et XII. Nous attribuons la suite à 569 ± 3 cm^{-1} à $\nu_s(GeC_3)$. Cette attribution est confirmée par le spectre Raman de $(CH_3)_3GeGe(CH_3)_3$ (40) où l'on n'observe qu'une raie forte et polarisée à 572 cm^{-1}.

Le doublet à 614-605 cm^{-1} pourrait être affecté à ν_a et $\nu'_s(GeC_3)$ car cette absorption est particulièrement forte dans le cas de $(CH_3)_3GeOGe(CH_3)_3$ dans lequel il y a deux atomes de germanium liés à des groupes méthyles : il provient de la levée de dégénérescence par abaissement du degré de symétrie de la molécule.

Dans le cas des dérivés dialcoxylés, on place les vibrations ν_a et $\nu_s(GeC_2)$ respectivement à 635 ± 4 cm^{-1} et 605 ± 5 cm^{-1} , étant donné que l'on observe deux raies fortes dans les spectres Raman des composés XXV et XXVI à 637 et 590 cm^{-1} , la seconde étant dans les deux cas totalement polarisée.

Ces résultats s'accordent avec ceux de divers auteurs (39, 53, 54) concernant l'étude de dérivés du type $(CH_3)_nGeCl_{4-n}$.

II - ATTRIBUTION DES VIBRATIONS CARACTERISTIQUES DES GROUPES BUTYLES LIES AU GERMANIUM

A notre connaissance, aucune étude spectrographique des dérivés alcoxybutylés du germanium n'a été publiée, mis à part le travail de CROSS et GLOCKLING (55). Ces auteurs signalent quelques fréquences de vibrations de composés germaniés ayant un groupe butyle. Nous nous sommes basés, pour l'attribution de fréquences, sur les résultats obtenus par J. MENDELSOHN et A. MARCHAND lors de l'étude des dérivés butylés de l'étain et du silicium (13) ce qui peut se justifier par le fait que les vibrations caractéristiques de la chaîne C-C-C et du fragment méthyle terminal sont peu affectées par la présence de l'atome métallique.

1) Vibrations de valence ν(CH)

La région où se situent ces vibrations est particulièrement délicate à interpréter car on attend entre 3000 et 2700 cm^{-1} :

- les vibrations de valence $\nu_a(CH_3)$, $\nu'_s(CH_3)$, $\nu_s(CH_3)$, $\nu_a(CH_2)_C$, $\nu_s(CH_2)_C$, $\nu_a(CH_2)_{Ge}$ et $\nu_s(CH_2)_{Ge}$
- les harmoniques des vibrations de déformation $\delta(CH_2)$ et $\delta(CH_3)$.

Nous nous sommes appuyés, dans notre raisonnement, sur l'étude du spectre Raman de $(C_4H_9)_3GeOGe(C_4H_9)_3$ que nous avons enregistré et pour lequel on note, dans cette région, les raies suivantes :

2961 cm^{-1} ; 2933 cm^{-1} (P) ; 2893 cm^{-1} (P) ; 2908 cm^{-1} ; 2875 cm^{-1} (P) et 2857 cm^{-1} (P) (P = polarisée).

Par analogie avec la série stannique (13), nous attribuons la suite de fréquences 2957 ± 2 cm^{-1} pour les composés tributylés V, VI, VIII, XVI à XXII et 2960 ± 2 cm^{-1} pour les composés dibutylés VII, XXVIII à XXXIII à l'ensemble des vibrations $(\nu_a + \nu'_s)(CH_3)$.

Dans tous les dérivés étudiés, on n'observe qu'une bande située à 2925 ± 3 cm^{-1}, qui pourrait être due à une vibration symétrique $\nu_s(CH_3)$ puisqu'il lui correspond une raie Raman polarisée à 2933 cm^{-1} pour (VIII). Cependant, comme son intensité augmente avec le nombre de CH_2 des radicaux alcoxylés (dérivés XVIII, XX, XXI, XXX à XXXIV), elle paraît provenir également de la vibration $\nu_a(CH_2)_C$. Nous attribuerons donc la suite à 2926 ± 3 cm^{-1} à l'ensemble des vibrations $\nu_s(CH_3) + \nu_a(CH_2)_C$.

A la raie Raman forte et polarisée observée à 2875 cm^{-1}, correspond une bande infrarouge à 2872 ± 3 cm^{-1} que nous affectons à la vibration $\nu_s(CH_2)_{Ge}$.

L'attribution des fréquences des vibrations $\nu_a(CH_2)_{Ge}$ et $\nu_s(CH_2)_C$ est assez délicate. En effet, on remarque que l'intensité de la

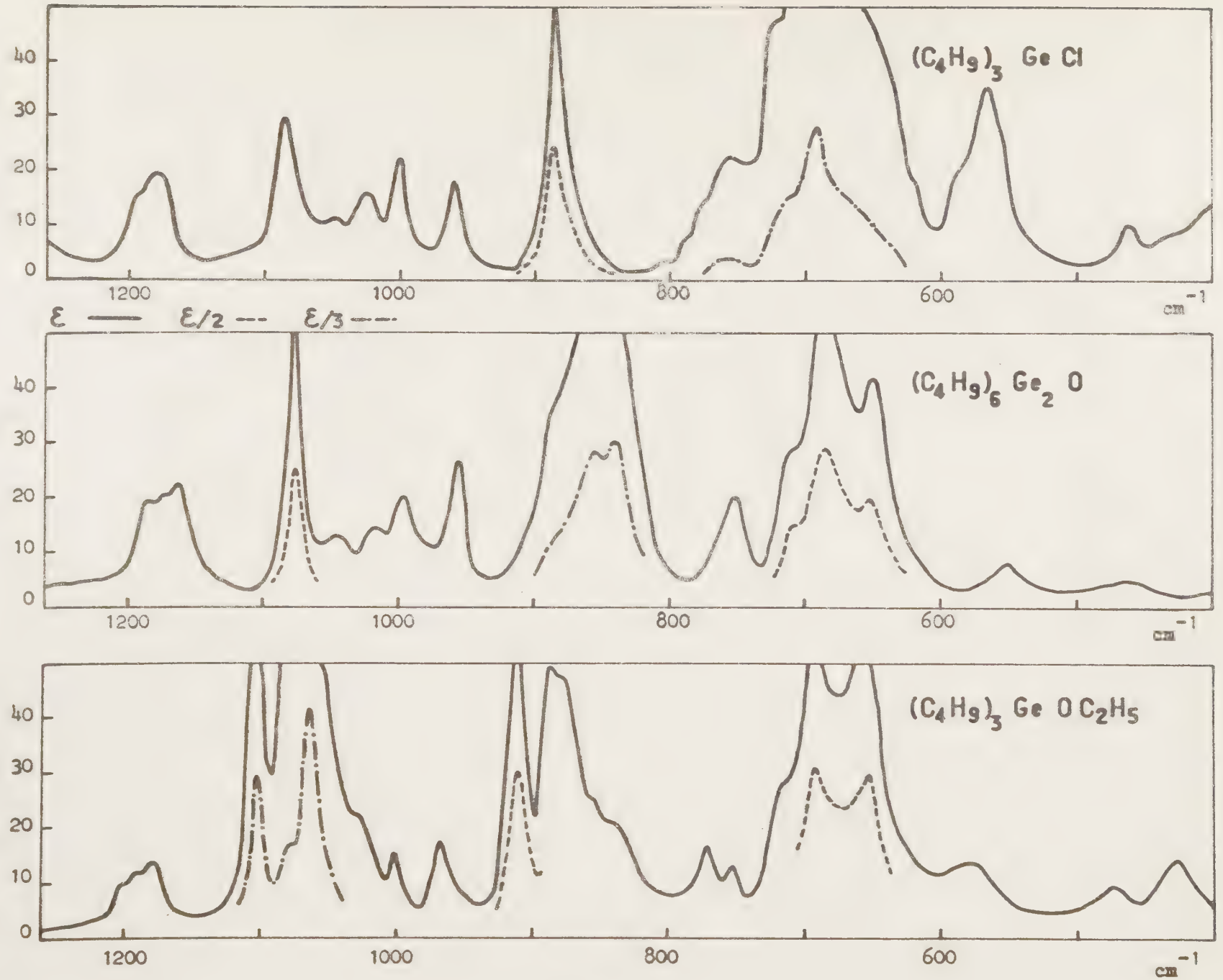


Figure 1.

Courbes d'absorption $\varepsilon = f(\nu)$ de dérivés germaniés butylés.

bande à 2857 cm^{-1} (à laquelle correspond une raie Raman polarisée) augmente avec le nombre de groupes CH_2 alcoxylés : elle pourrait donc provenir d'une vibration $\nu_s(CH_2)_C$ ce qui est compatible avec le résultat de SNYDER (56). Cependant, il est logique d'attendre celle-ci à une fréquence supérieure à celle de la vibration $\nu_s(CH_2)_{Ge}$. La bande à 2900 cm^{-1} pourrait également convenir (quoique son intensité demeure relativement constante pour tous les dérivés), car on note à 2893 cm^{-1} une raie Raman polarisée. La vibration $\nu_a(CH_2)_C$ dont la fréquence doit être supérieure à celle de $\nu_a(CH_2)_{Ge}$ peut être aussi affectée à cette absorption 2900 cm^{-1}.

2) *Vibrations de déformation des groupes* CH_3

Nous nous sommes servis pour faire les attributions de ces fréquences de quelques résultats cités dans la littérature et qui concernent les vibrations de déformation des groupes CH_3 de radicaux éthyles de dérivés germaniés (55, 57, 58). En accord avec ceux-ci, nous situerons les vibrations de déformation δ_s , δ'_s et $\delta_a(CH_3)$ respectivement aux fréquences 1378 ± 2 , 1445 ± 1 cm^{-1} et 1465 ± 1 cm^{-1}. On remarque que ces valeurs sont voisines de celles des vibrations correspondantes des dérivés siliciés (1380, 1458, 1465 cm^{-1}) et stanniques (1379 ± 3 , 1446 ± 2 , 1465 ± 2) ce qui confirme l'absence d'influence de l'atome de métal sur les groupes CH_3 du fait de leur éloignement et s'accorde avec les résultats obtenus en séries siliciées et stanniques.

3) *Vibrations de déformation des groupes* CH_2

Nous attribuerons la vibration de déformation $\delta(CH_2)_{Ge}$ à la fréquence 1414 ± 1 cm^{-1} observée dans tous les dérivés étudiés. Il faut noter qu'elle occupe pratiquement la même position dans les homologues siliciés et stanniques, sans que l'on puisse faire intervenir cette fois l'hypothèse de l'éloignement. Il faut supposer pour expliquer ce phénomène que, quel que soit l'atome métallique, la chaine carbonée y est fixée d'une façon rigide, son oscillation possible ne pouvant être due qu'à sa longueur.

Une telle remarque a été faite par CHUMAEVSKI (38) pour les dérivés méthylés du germanium.

En ce qui concerne la vibration $\delta(CH_2)_C$, elle est attendue entre $\delta_a(CH_3)$ et $\delta_s(CH_3)$ et semble correspondre à la suite 1455 ± cm^{-1} ce qui est en accord avec SNYDER (56).

4) *Vibrations de balancement ou "rocking" des* CH_3

Dans les composés butylés mono- et dialcoxylés étudiés, on trouve deux suites de fréquences très constantes à 1080 ± 3 cm^{-1} et 1000 ± 1 cm^{-1} que l'on attribue aux vibrations de rocking des groupes CH_3 : $r(CH_3)$.

5) *Vibrations de balancement ou "rocking" des* CH_2

SHEPPARD (59) situe vers 750 cm^{-1} dans les hydrocarbures la vibration $r(CH_2)_C$ à laquelle correspondent, dans notre cas, les bandes à 752 ± 4 cm^{-1}. Quant à la vibration $r(CH_2)_{Ge}$ nous la situons, d'après la comparaison des divers spectres, à 690 ± 3 cm^{-1}.

6) *Vibrations de valence* ν(CC)

Nous l'identifions en accord avec un certain nombre d'auteurs à 963 ± 2 cm^{-1} (65).

7) *Vibrations de valence des liaisons* GeC

D'après l'étude des spectres de dérivés éthylgermaniés (55, 57, 58), ces vibrations sont situées dans l'intervalle 500-650 cm^{-1}.

La comparaison des divers spectres enregistrés nous conduit à attribuer les suites à 629 ± 2 cm^{-1} et 563 ± 4 cm^{-1} respectivement aux

vibrations ν'_s et $\nu_s(GeC_3)$ (60) ce qui est logique puisqu'on observe des raies Raman polarisées à 630 et 595 cm^{-1} pour les dérivés XVI, XVII et XXVIII. Quant à la vibration $\nu_a(GeC_3)$ nous lui faisons correspondre la suite à 650 ± 3 cm^{-1}.

En ce qui concerne les dérivés dibutylés dans lesquels on n'attend que deux vibrations de valence ν_a et $\nu_s(GeC_2)$, on leur attribue respectivement les suites de fréquences à 652 ± 3 cm^{-1} et 578 ± 3 cm^{-1}.

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant les attributions proposées pour ν(GeC) dans les dérivés alcoxylés méthylés et butylés du germanium.

Vibrations	Fréquences (cm^{-1})	
	R = CH_3	R = nC_4H_9
$\nu_a(GeC_3)$	614 ± 3	650 ± 3
$\nu'_s(GeC_3)$	605 ± 4	609 ± 2
$\nu_s(GeC_3)$	569 ± 3	563 ± 4
$\nu_a(GeC_2)$	635 ± 4	652 ± 3
$\nu_s(GeC_2)$	605 ± 5	578 ± 3

CHAPITRE II

ETUDE DES VIBRATIONS DES GROUPES ALCOXYLES LIES AU GERMANIUM

I - ATTRIBUTION DES VIBRATIONS CARACTERISTIQUES D'UN DIGERMOXANE

Pour faire cette étude, nous avons synthétisé l'hexaméthyldigermoxane (IV) et l'hexabutyldigermoxane (VIII). Ces deux composés sont caractérisés par la présence du groupe GeOGe, qui présente en infrarouge et en Raman deux vibrations de valence, l'une antisymétrique ν_a(GeOGe), l'autre symétrique ν_s(GeOGe).

Un certain nombre d'auteurs ne signalent qu'une vibration du groupe GeOGe : BROWN et OKAWARA la situent vers 880 cm^{-1} pour l'hexaméthyldigermoxane (48), ZUEVA lui attribue la région 700 à 950 cm^{-1} pour des polymères germaniés (26). Cette vibration est placée par CHUMAEVSKI à 855 cm^{-1} pour $(C_6H_5)_6Ge_2O$ (16), enfin WOJCIECHOVSKI et ses collaborateurs la pointent à 858 cm^{-1} dans le cas de $K_2Ge_2F_{10}O$(61), l'oxyde de germanium absorbant à 880 cm^{-1} (48).

Pour préciser la position de la bande d'absorption correspondant à ν_a(GeOGe), nous avons réalisé un effet de solvant au moyen d'un donneur de protons tel que le chloroforme ou le bromoforme. La liaison hydrogène qui prend naissance dans ces conditions entre l'oxygène du digermoxane et l'hydrogène du solvant, déplacera la vibration ν_a(GeOGe) vers les basses fréquences.

C'est ainsi que nous attribuons la vibration ν_a(GeOGe) à la bande d'absorption, la plus intense du spectre, située à 794 cm^{-1} dans l'hexaméthyldigermoxane (IV) et à 841 cm^{-1} dans l'hexabutyldigermoxane (VIII) et qui sont respectivement abaissées dans le chloroforme de 10 et 6 cm^{-1}.

Malheureusement, l'effet de solvant ne pouvait être utilisé au-dessous de 600 cm^{-1}, le chloroforme ou le bromoforme y ayant leurs propres absorptions. Nous nous sommes servis cette fois des renseignements fournis par les spectres Raman des composés IV et VIII à l'état pur : ils présentent une raie forte et polarisée à 470 cm^{-1}. On retrouve en infrarouge à 467 et 400 cm^{-1} pour IV et VIII respectivement, une absorption que l'on attribue à la vibration ν_s(GeOGe).

Les attributions proposées pour ν_a et ν_s(GeOGe) montrent que l'écart entre ces deux vibrations, qui est de 327 et 374 cm^{-1} augmente avec la dimension du radical : on reviendra par la suite sur cette remarque.

II - ATTRIBUTION DES VIBRATIONS CARACTERISTIQUES D'UN MONOALCOXYGERMANIUM

1) Etude théorique

Le groupe GeOC des monoalcoxygermaniums donnera en spectrographies infrarouge et Raman deux vibrations de valence, l'une symétrique ν_s(GeOC) l'autre antisymétrique ν_a(GeOC), par suite du couplage des deux vibrateurs GeO et CO.

Ces vibrations ont des intensités différentes, en particulier la vibration ν_s(GeOC) est beaucoup plus visible en Raman qu'en infrarouge, ce qui nous a conduits à enregistrer le spectre de diffusion de quelques molécules pour préciser les attributions.

L'étude spectrographique du groupe GeOC n'ayant pas été réalisée jusqu'alors, sauf par CRADOCK (37), on peut essayer de prévoir par le calcul les régions du spectre où seront attendues ces vibrations, connaissant celles des vibrateurs COC et GeOGe.

Nous avons précisé dans le paragraphe précédent la position des vibrations ν_a et ν_s(GeOGe), d'après l'étude spectrographique des dérivés IV et VIII. La valeur moyenne ν_m(GeOGe) est de 625 cm^{-1}.

D'autre part, dans les éthers-oxydes, les fréquences ν_a et ν_s(COC) ont une moyenne de l'ordre de 970 cm^{-1}, correspondant au vibrateur ν(CO).

Etant donné que le couplage tend à accroître l'écart entre les fréquences, la vibration ν_a(GeOC) absorbera donc au-dessus de 970 cm^{-1} et la vibration ν_s(GeOC), en principe au-dessous de 625 cm^{-1}.

ν_a(COC) $\quad$ ν_s(COC) $\rightarrow$ ν_m(COC)

ν_a(GeOC) > 970 cm^{-1}

ν_a(GeOGe) $\quad$ ν_s(GeOGe) $\rightarrow$ ν_m(GeOGe)

625 cm^{-1} > ν_s(GeOC)

2) Attributions

a) ν_a(GeOC)

Les spectres infrarouges des monoalcoxygermaniums présentent tous entre 1100 et 960 cm^{-1} une ou deux bandes intenses. Pour préciser la position de la bande d'absorption correspondant à ν_a(GeOC), nous avons réalisé un effet de solvant comme pour les digermoxanes.

Les bandes rassemblées dans le tableau (VI) ont ainsi pu être attribuées à ν_a(GeOC) puisqu'elles se déplacent de 5 à 10 cm^{-1} dans les solutions de chloroforme et qu'elles sont absentes des spectres de $(CH_3)_4Ge$, $(CH_3)_3GeOGe(CH_3)_3$ et $(CH_3)_3GeCl$.

Dans les composés butylés apparaît à 1080 ± 3 cm^{-1}, une bande forte qui n'est pas affectée par l'effet de solvant et que nous avons attribuée précédemment à un rocking du groupe CH_3.

On note dans les dérivés éthoxylés X et XVII, deux bandes, l'une à 1100 cm^{-1}, forte, et l'autre à 1064 cm^{-1}, très forte. L'absorption de plus haute fréquence est légèrement déplacée avec le chloroforme alors que la bande à 1064 cm^{-1} est abaissée à 1056 cm^{-1}. Nous attribuons cette dernière à ν_a(GeOC) et celle à 1100 cm^{-1} au groupe OC_2H_5, comme cela a été généralement observé dans des dérivés éthoxylés (10, 13, 62).

Composés	N°	ν_a(GeOC)	
		dans CS_2	dans $HCCl_3$
$(CH_3)_3GeOCH_3$	IX	1061	1052
$(CH_3)_3GeOC_2H_5$	X	1064	1056
$(CH_3)_3GeOnC_3H_7$	XI	1064 980	1055 971
$(CH_3)_3GeOnC_8H_{17}$	XII	1070	1062
$(CH_3)_3GeOiC_3H_7$	XIII	980	970
$(CH_3)_3GeOtC_4H_9$	XIV	972	963
$(CH_3)_3GeOC_6H_{11}$	XV	1071	1062
$(CH_3)_3GeOC_6H_5$	XVI	1256	1252
$(nC_4H_9)_3GeOCH_3$	XVII	1056	1047
$(nC_4H_9)_3GeOC_2H_5$	XVIII	1064	1058
$(nC_4H_9)_3GeOnC_8H_{17}$	XIX	1074	1063
$(nC_4H_9)_3GeOiC_3H_7$	XX	980	966
$(nC_4H_9)_3GeOtC_4H_9$	XXI	971	956
$(nC_4H_9)_3GeOC_6H_{11}$	XXII	1070	1062
$(nC_4H_9)_3GeOC_6H_5$	XXIII	1252	1250

TABLEAU VI

FREQUENCES DES VIBRATIONS CARACTERISTIQUES

DES MONOALCOXYGERMANIUMS

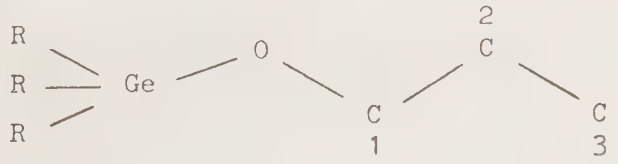
Dans les dérivés phénoxylés XV et XXIII, les vibrations ν(GeOC) sont couplées avec les vibrations du noyau benzénique situées à 992 et 606 cm^{-1}, de sorte que l'on doit attendre 4 vibrations. Comme pour les anisoles (63), les phénoxysilanes (8) et le phénoxytributylétain (13), on situe la plus haute fréquence (ν_e) à 1254 ± 2 cm^{-1}. Cette bande est légèrement déplacée quand on utilise le chloroforme (voir tableau

Le dérivé $(CH_3)_3GeOnC_3H_7$ (XI) ayant pour substituant un groupe n-propyle, constitue un cas particulier intéressant. Nous avons constaté en effet, sur son spectre, la présence de deux bandes fortes, situées vers 1060 et 980 cm^{-1}, toutes deux déplacées par un solvant donneur de protons. La bande de plus haute fréquence pourrait être attribuée à la vibration ν_a(GeOC), mais l'origine de la seconde absorption nous a posé un problème. Nous nous sommes demandés, du fait que cette bande se trouve à la même fréquence que la vibration ν_a(GeOC) des dérivés germaniés isopropoxylés, si le composé XI n'était pas constitué d'un mélange de composés n- et isopropoxylés. La chromatographie en phase gazeuse de l'alcool n-propylique de départ a démontré sa pureté. De plus, le spectre R.M.N. de $(CH_3)_3GeOnC_3H_7$ n'a décelé la présence d'aucun hydrogène tertiaire.

L'hypothèse d'impureté ayant été écartée, une autre explication devait être envisagée.

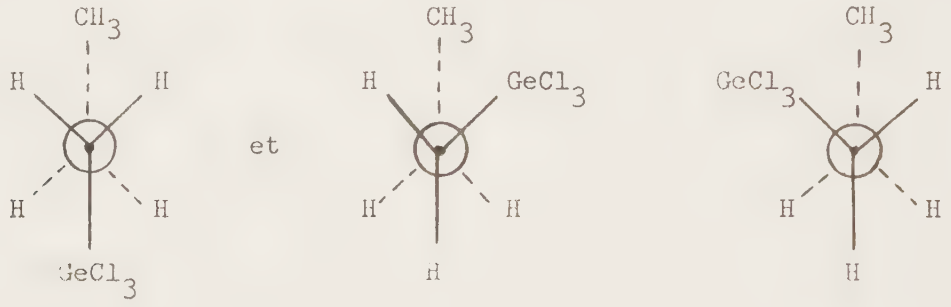
Les spectres des chloro n-propylgermaniums(58) ne présentant aucune absorption vers 980 cm^{-1}, la bande observée à cette fréquence sur les spectres de nos composés alcoxylés ne peut être attribuée à une vibration ν(C-C) du groupe propyle. De plus, comme elle subit un déplacement dans le bromoforme (9 cm^{-1}), il paraît plus logique de l'attribuer à une vibration ν_a(GeOC).

La présence des deux bandes ν_a(GeOC) peut être interprétée, dans notre cas, par une isomérie de rotation du groupe alcoxyle, pour lequel diverses possibilités peuvent être envisagées:



a) Rotation autour de la liaison C_2-C_3 : toutes les positions sont équivalentes.

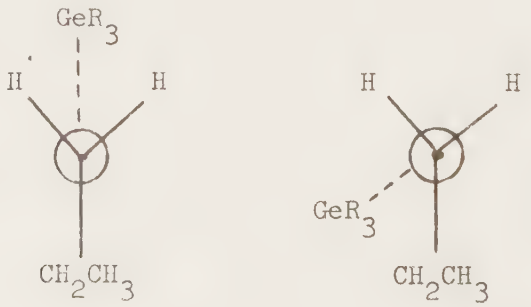
b) Rotation autour de la liaison C_1-C_2 : cette isomérie a été récemment étudiée en détail par ULBRICHT et CHVALOVSKY sur des chloro n-propylgermaniums (58). Ces auteurs montrent, par spectroscopie infrarouge à basse température, l'existence des deux formes trans et gauche du groupe n-propyle :



trans gauche

c) Rotation du groupe n-propyle autour de la liaison O-C :

Considérons la projection de Newman de la molécule $R_3GeOnC_3H_7$ suivant la liaison C-O :



Comme on le voit, il existe deux positions théoriquement possibles.

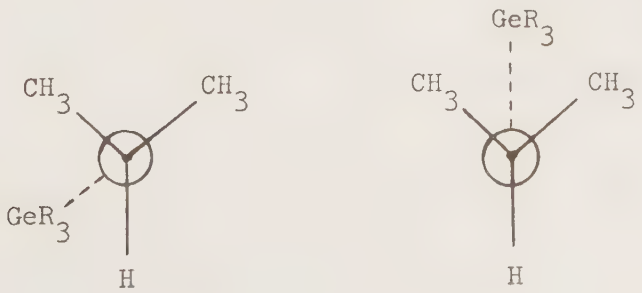
Les deux absorptions observées à 1064 et 980 cm^{-1} sur le spectre pourraient donc être attribuées aux deux formes trans et gauche par rapport à la liaison CO de ce dérivé. Afin de confirmer l'hypothèse de l'existence d'une isomérie, nous avons effectué différentes expériences. Un effet de solvant ($HCCl_3$) et un effet de température ont provoqué un balancement d'intensité au profit, dans les deux cas, de la forme la plus stable, celle où le groupe GeR_3 est le plus éloigné du groupe éthyle.

Récemment FOURCHE (64) a montré que le passage d'une forme trans à une forme gauche d'un éther oxyde ou d'un polyoxyéthylène exige moins d'énergie lorsque la rotation a lieu autour d'une liaison C-C qu'autour d'une liaison C-O. Il est permis de penser, de la même façon, que l'écart entre les états d'énergie des isomères décrits précédemment sera moins grand lors d'une rotation autour de C-C que lors d'une rotation autour de C-O. De ce fait on pourra distinguer dans ce dernier cas, par spectroscopie infrarouge, les deux formes trans et gauche : elles correspondent aux bandes à 1065 et 980 cm^{-1} et c'est bien ce que l'on observe.

Cependant la possibilité de l'isomérie décrite par CHVALOVSKY n'est pas exclue mais elle est difficilement observable à température ambiante.

Dans le spectre infrarouge de $R_3GeOiC_3H_7$ l'absorption à 971 cm^{-1}, la seule semsible à un solvant polaire, correspond à une conformation unique de la molécule.

On voit, en effet, d'après sa projection de Newman suivant la liaison C-O :



que, bien qu'il y ait deux possibilités, la seconde fait intervenir un encombrement stérique trop important empêchant l'existance d'un tel isomère.

Ce résultat est à rapprocher de celui observé pour $R_3GeOtC_4H_9$ où l'on note également une seule bande attribuée à ν_a(GeOC) vers 972 cm^{-1}.

Enfin, pour les autres composés oxygénés du germanium, dont le groupe alcoxyle est linéaire, signalons que nous n'avons observé qu'une seule absorption due à ν_a(GeOC) vers 1065 cm^{-1} (tableau VI).

b) ν_s(GeOC)

Il a été pratiquement impossible d'identifier la vibration ν_s(GeOC) ; d'une part, parce qu'elle est beaucoup moins intense en infrarouge que la vibration antisymétrique, et d'autre part, parce qu'elle se trouve dans la région des vibrations de valence ν(GeC). De plus, un effet de solvant réalisé comme pour la ν_a(GeOC) avec du chloroforme ou du bromoforme, ne nous a donné aucun renseignement complémentaire.

Aussi, avons-nous dû recourir à la spectroscopie Raman où cette vibration est théoriquement attendue forte et polarisée.

Dans le cas des monoalcoxytriméthylgermaniums, on note sur les spectres Raman des composés IX, XI et XIII, une seule raie totalement polarisée située à 572 cm^{-1}. Comme on l'a vu précédemment et par analogie avec les spectres Raman de $(CH_3)_4Ge$ (I) , $(CH_3)_3GeCl$ (II), $(CH_3)_6Ge_2O$ (IV) et $(CH_3)_6Ge_2$ (40), elle est attribuée à $\nu_s(GeC_3)$ à laquelle correspond en infrarouge la suite à 569±3 cm^{-1}.

Le fait que l'on observe aucune autre raie Raman polarisée dans cette région laisse supposer que le remplacement d'un carbone par un oxygène (dont les masses sont très voisines) ne modifie pas d'une façon sensible les constantes de force de la molécule.

En conséquence, le couplage prévu entre les vibrateurs CO et GeO ne se fait que très peu : on ne peut pas observer de vibration symétrique ν_s(GeOC). Par contre, la vibration antisymétrique ν_a(GeOC) a un caractère fortement ν(CO) ce qui explique qu'elle absorbe à une fréquence inférieure à ν_a(SnOC).

Il en est de même pour les monoalcoxytributylgermaniums : l'absorption vers 650 cm^{-1} et son épaule à 635 cm^{-1}, présentes dans tous les spectres, ont été retenues pour les vibrations ν_a et $\nu'_s(GeC_3)$. Cependant, si l'on compare l'intensité de ces absorptions pour les différents composés, on remarque que pour $(C_4H_9)_4Ge$, $(C_4H_9)_3GeCl$ et $(C_4H_9)_3GeOGe(C_4H_9)_3$, celles-ci sont beaucoup moins fortes que lorsqu'il s'agit des dérivés alcoxylés ; ceci laisse supposer que la vibration $\nu(GeO)$ y apporte peut-être sa contribution.

III - ATTRIBUTION DES VIBRATIONS CARACTERISTIQUES D'UN DIALCOXYGERMANIUM

L'étude spectroscopique du groupe $Ge(OC)_2$ ne peut être abordée de la même façon que celle du groupe GeOC des monoalcoxytrialkylgermaniums car les vibrateurs GeO et CO ne sont en général pas couplés. Par contre, on peut attendre un couplage entre les deux vibrateurs GeO du groupe OGeO ce qui donnerait lieu à deux vibrations de valence, l'une antisymétrique $\nu_a(OGeO)$, l'autre symétrique $\nu_s(OGeO)$.

On pourra donc avoir, dans le cas des dialcoxydialkylgermaniums, trois vibrations $\nu(CO)$, $\nu_a(OGeO)$ et $\nu_s(OGeO)$ que nous allons examiner séparément.

1) Vibrations $\nu(CO)$

Par analogie avec d'autres dérivés dialcoxylés métalliques étudiés au laboratoire (13, 60), nous attendons pour la vibration $\nu(CO)$ une intense absorption dans le domaine des fréquences de la vibration $\nu_a(GeOC)$.

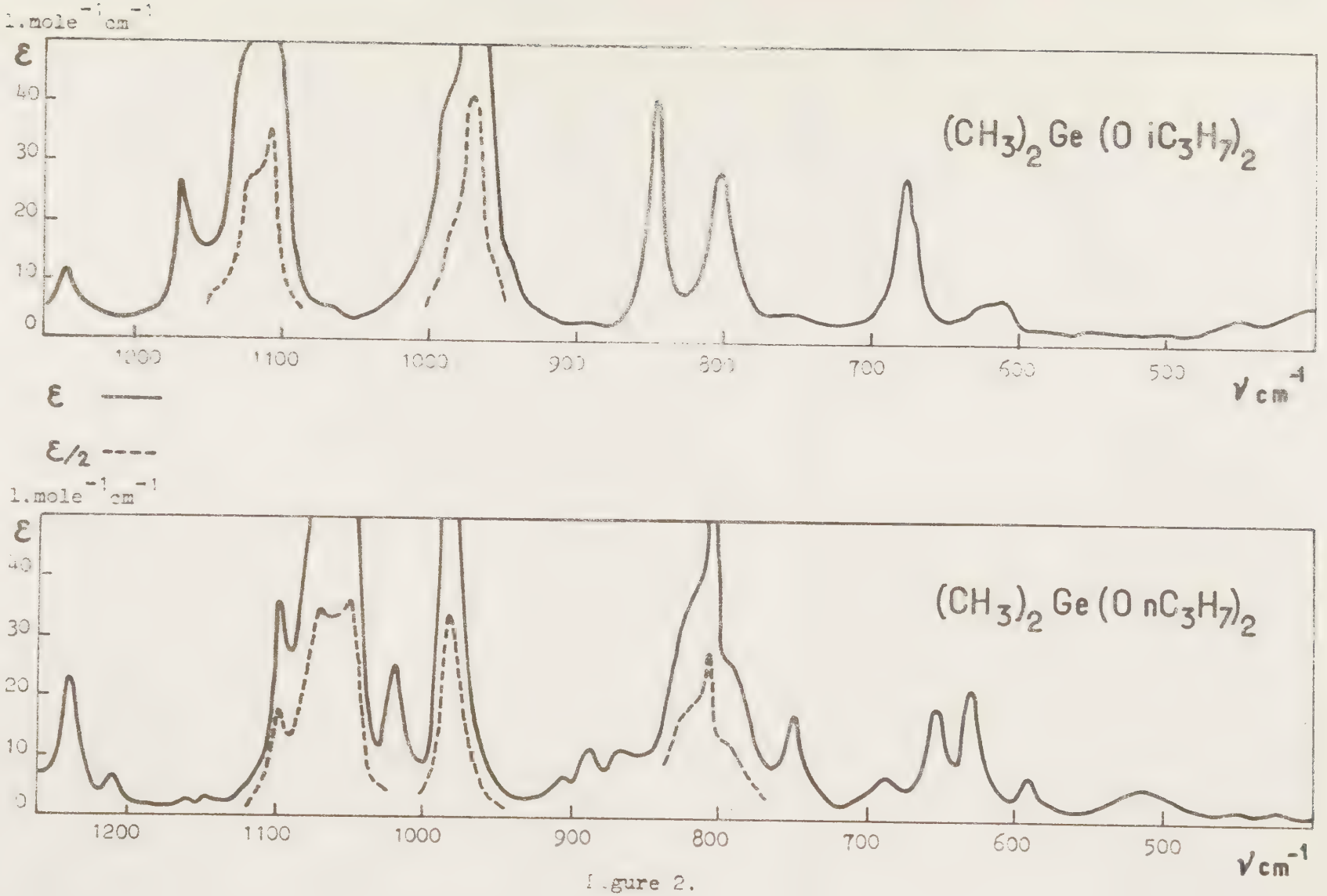


Figure 2.

Courbes d'absorption $\varepsilon = f(\nu)$ de dérivés germaniés méthylés.

Effectivement, en comparant les spectres des dichlorodialkylgermaniums III et VII à ceux des composés germaniés dialcoxylés synthétisés (XXIV à XXXV), on note sur ces derniers la présence d'une forte absorption entre 1100 et 950 cm^{-1} présentant généralement deux maxima. L'interprétation d'un tel massif et son attribution à la vibration $\nu(CO)$ est particulièrement délicate pour plusieurs raisons :

-d'une part, dans la région considérée, on observe un certain nombre de bandes provenant des vibrations des substituants ; c'est ainsi que l'absorption pointée à 1070 cm^{-1} pour $(CH_3)_2GeCl_2$ se retrouve dans le cas des composés méthylés tandis que les bandes propres aux groupes butyles situées à 1085 , 1061 , 1050 et 964 cm^{-1} dans $(nC_4H_9)_2GeCl_2$ sont présentes sur les spectres des composés butylés.

Lorsqu'on passe aux dialcoxydialkylgermaniums correspondants, ces bandes interfèrent avec $\nu(CO)$ et ont leur intensité modifiée par rapport à celle observée sur les spectres des dichlorodialkylgermaniums.

-d'autre part, l'utilisation d'un solvant accepteur de protons ne permet pas de résoudre le problème des attributions aussi facilement que pour les trialkylalcoxygermaniums. En effet, on note dans la plupart des cas un déplacement global des massifs, ce qui nous amène à faire deux hypothèses :

1 - ou bien, on peut envisager une résonance de Fermi entre la vibration $\nu(CO)$ et celle provenant du squelette de la molécule : on devrait observer dans ce cas un balancement d'intensité lorsqu'on change de solvant.

2 - ou bien, on attribue à la vibration $\nu(CO)$ la bande la plus intense du massif, celle-ci étant généralement déplacée dans le bromoforme ou le chloroforme d'une façon très importante, tandis que la bande due au squelette de la molécule ne subit pas de variation de fréquence.

Afin de préciser ces diverses hypothèses, nous allons examiner les composés considérés les uns après les autres.

Le tableau VII rassemble les différentes attributions proposées.

Composés	N°	CS_2	$HCBr_3$ ou $HCCl_3$
$(CH_3)_2Ge(OCH_3)_2$	XXIV	1061 mF 1049 F	1046 mF 1037 F
$(CH_3)_2Ge(OC_2H_5)_2$	XXV	1062 e 1053 F	1062 e 1048 F
$(CH_3)_2Ge(OnC_3H_7)_2$	XXVI	1070 mF 1056 F 980 F	1070 mF 1046 F 972 F
$(CH_3)_2Ge(OnC_8H_{17})_2$	XXVII	1065 F 1051 mF	1065 mF 1051 F
$(CH_3)_2Ge(OiC_3H_7)_2$	XXVIII	972 TF	964 TF
$(CH_3)_2Ge(OtC_4H_9)_2$	XXIX	963 TF	960 TF
$(nC_4H_9)_2Ge(OCH_3)_2$	XXX	1059 F 1049 mF	1048 F 1037 mF
$(nC_4H_9)_2Ge(OC_2H_5)_2$	XXXI	1064 mF 1055 F	1056 mF 1053 F
$(nC_4H_9)_2Ge(OnC_3H_7)_2$	XXXII	1082 e 1072 F 1060 mF 980 F	1082 e 1072 F 1054 F 972 F
$(nC_4H_9)_2Ge(OnC_8H_{17})_2$	XXXIII	1073 TF 1067 F 1052	1066 F 1057 TF 1050
$(nC_4H_9)_2Ge(OiC_3H_7)_2$	XXXIV	983 mF 972 F 963 e	980 e 972 e 961 TF
$(nC_4H_9)_2Ge(OtC_4H_9)_2$	XXXV	972 972 TF 966 mF	972 mF 958 TF 966

TABLEAU VII

FREQUENCES D'ABSORPTION DE LA VIBRATION ν(CO) DES DIALCOXYDIALKYLGERMANIUMS

Les fréquences soulignées correspondent à ν(CO). Les lettres désignent l'intensité des bandes : TF : très fort ; F : fort ; mF : moyennement fort ; e : épaule.

Dans le cas de $(CH_3)_2Ge(OiC_3H_7)_2$ (XXVIII) et $(CH_3)_2Ge(OtC_4H_9)$ (XXIX), il n'y a pas de problème car on attend une fréquence relativement basse pour $\nu(CO)$, comme pour $\nu_a(GeOC)$ des isopropoxy -(XIII et XX) et tertiobutoxy -(XIV et XXI) trialkylgermaniums. On attribue les absorptions situées respectivement à 972 et 963 cm^{-1}, qui se présentent sous forme d'une bande forte et fine avec une épaule vers 980 cm^{-1}, à la vibration $\nu(CO)$. Dans le chloroforme, ces deux absorptions sont abaissées de 8 et 3 cm^{-1} ce qui confirme notre attribution.

En ce qui concerne les dérivés dialcoxylés butylés correspondants (XXIV et XXXV), on observe dans la même région que précédemment, un massif beaucoup moins résolu dans lequel se trouve la vibration due à la liaison C-C des groupes butyles. Pour $(C_4H_9)_2Ge(OiC_3H_7)_2$ les maxima à 983 et 972 cm^{-1} sont respectivement déplacés dans le chloroforme à 980 et 961 cm^{-1}. Nous attribuons à la vibration $\nu(CO)$ l'absorption située à 972 cm^{-1} car elle est la plus intense et la plus sensible au solvant donneur de protons.

Le même genre de raisonnement peut s'appliquer à $(nC_4H_9)_2Ge(OtC_4H_9)_2$: on note sur son spectre deux absorptions, l'une très large et forte, à 972 cm^{-1}, à laquelle correspond dans le chloroforme une bande à 958 cm^{-1} ayant une épaule à 972 cm^{-1}, l'autre à 966 cm^{-1} ne subissant pas de déplacement. La vibration $\nu(CO)$ est attribuée à la première des deux absorptions.

En passant aux dérivés dialcoxylés dont les radicaux ne sont pas ramifiés (XXIV à XXVII) et (XXX à XXXIII), l'interprétation devient plus difficile. Dans les spectres de $(CH_3)_2Ge(OC_2H_5)_2$ (XXV) et $(CH_3)_2Ge(OnC_3H_7)_2$ (XXVI), on peut penser que les absorptions situées respectivement à 1062 et 1070 cm^{-1} ne sont pas déplacées tandis que celles à 1053 et 1056 cm^{-1} s'abaissent à 1048 et 1046 cm^{-1}. Ces dernières sont attribuées à $\nu(CO)$.

Lorsque le groupe alcoxylé est OnC_8H_{17} , (XXVII), on n'observe aucun abaissement de fréquences : seules les intensités des bandes à 1065 et 1051 cm^{-1} sont inversées. On peut interpréter ce résultat en supposant que la bande à 1065 cm^{-1} provient d'une vibration $\nu(CO)$ en même temps que d'une vibration propre au groupe octoxyle. Cette dernière (1067 cm^{-1}) est également présente dans le cas du dérivé $(nC_4H_9)_2Ge(OnC_8H_{17})_2$ et ne subit

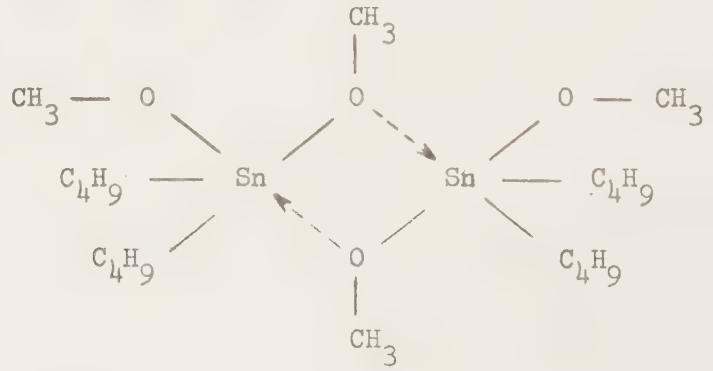
pas de déplacement. Par contre, l'absorption à 1073 cm^{-1} passe à 1057 cm^{-1} dans le chloroforme et peut être affectée à ν(CO).

Pour $(nC_4H_9)_2Ge(OC_2H_5)_2$ (XXXI), le couple des bandes à 1064 et 1055 cm^{-1} est pointé à 1056 et 1053 cm^{-1} dans le bromoforme ; on serait donc dans le cas de la deuxième hypothèse : l'absorption due à ν(CO) étant à 1064 cm^{-1}.

On observe dans le cas des composés di-npropoxylés XXVI et XXXII, outre une bande vers 1060 cm^{-1}, une deuxième absorption vers 980 cm^{-1} qui est également fortement déplacée dans le chloroforme. L'interprétation proposée pour le dérivé $(CH_3)_3GeOnC_3H_7$ est valable : la présence des deux bandes est due à l'isomérie du groupe n-propoxylé.

Dans le cas des diméthoxydiméthyl- (XXIV) et diméthoxydibutyl- (XXX) germaniums, les deux maxima se trouvent à 1060 et 1049 cm^{-1}. On observe un abaissement global des fréquences des deux bandes, lorsqu'on utilise le chloroforme comme solvant (voir figure 3) les deux maxima paraissent plus rapprochés.

Nous avons cherché à préciser l'origine de ces deux bandes et à déterminer si nous n'avions pas, comme pour certains dérivés stanniques, une autoassociation entre les dialcoxydialkylgermaniums. En effet, lors de l'étude des dialcoxydibutylétains, MENDELSOHN avait noté à côté de l'absorption ν(CO) à 1063 cm^{-1}, la présence d'une bande intense à 1036 cm^{-1}, dont la fréquence n'est pas abaissée dans le chloroforme (65). En réalisant un effet de dilution, la disparition quasi-totale de la bande de plus faible longueur d'onde lui a permis de conclure à une autoassociation entre les molécules d'après le schéma suivant :



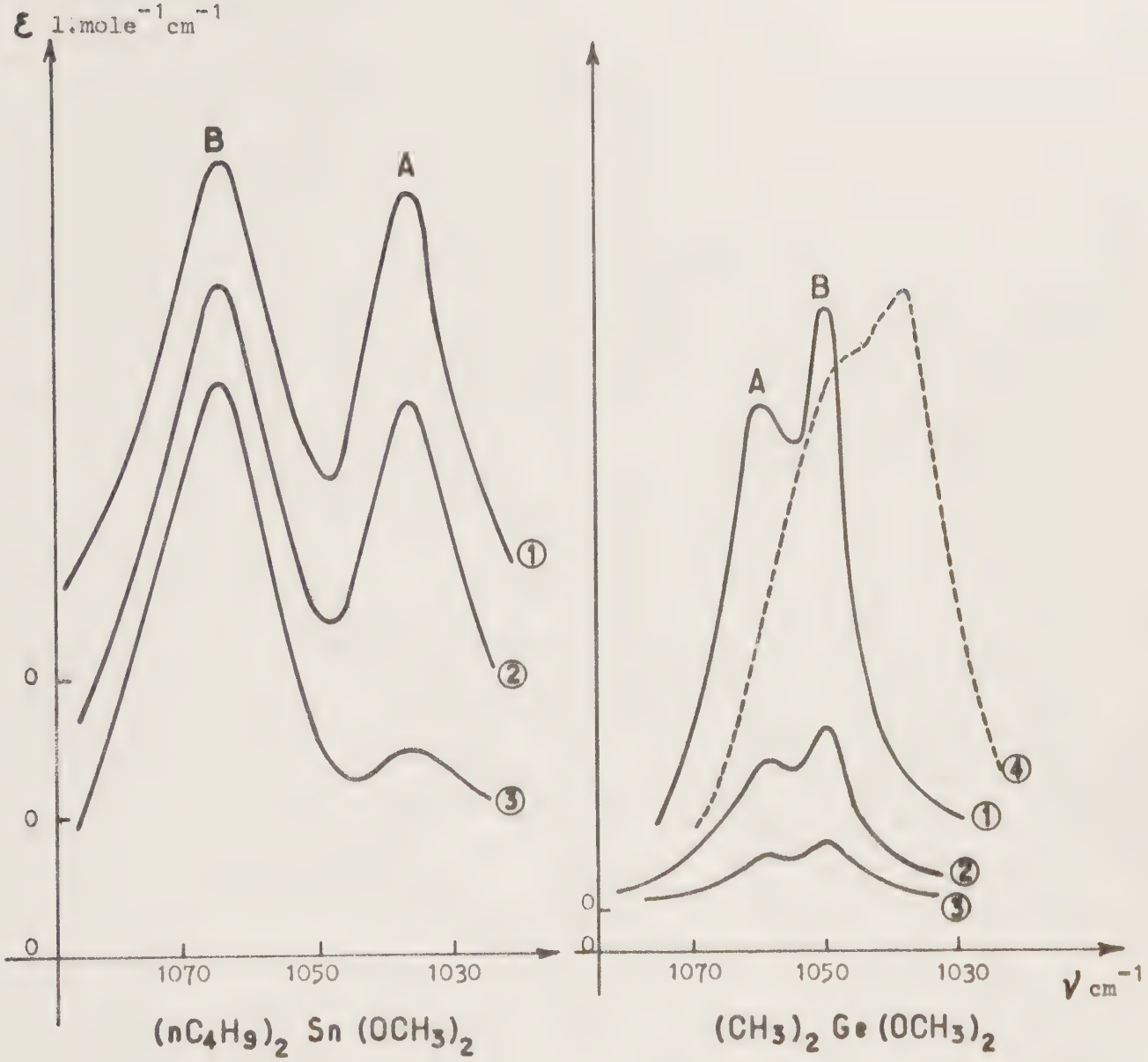


Figure 3.

Effet de dilution réalisé sur le diméthoxydibutylétain et le diméthoxy-diméthylgermanium.

Rapport des densités optiques des bandes :
dérivé stannique : A/B = 0,88 0,76 0,33
dérivé germanié : A/B = 0,83 0,78 0,73

La courbe en pointillé correspond à l'effet de solvant polaire réalisé sur le dérivé germanié.

Composés	$M_{calculée}$	$M_{trouvée}$	Concentration
$(CH_3)_2Ge(OCH_3)_2$ (XXIV)	165	146 160	0,05 % 1,60 %
$(nC_4H_9)_2Ge(OCH)_3)_2$ (XXX)	249	254	0,96 %

TABLEAU VIII

MASSES MOLECULAIRES DES DIALCOXYDIALKYLGERMANIUMS

DETERMINEES PAR CRYOMETRIE

$(nC_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$	
C	M
25.10^{-4}	300
5.10^{-3}	340
10^{-2}	400
2.10^{-2}	440

TABLEAU IX

VARIATION DE LA MASSE MOLECULAIRE DU DIMETHOXYDIBUTYLETAIN

EN FONCTION DE SA CONCENTRATION DANS LE BENZENE (MOLE/ℓ)

$M_{calculée}$: 295

L'effet de solvant ne nous ayant donné aucun renseignement, nous avons effectué un effet de dilution en nous plaçant dans des conditions identiques à celles utilisées pour les dérivés stanniques. La figure 5 représente les courbes obtenues pour les deux types de composés. Leur comparaison montre qu'il ne s'agit pas du même phénomène dans les deux cas.

Afin de confirmer cette remarque, nous avons vérifié que les dérivés considérés étaient bien monomères en mesurant leurs masses moléculaires à diverses concentrations.

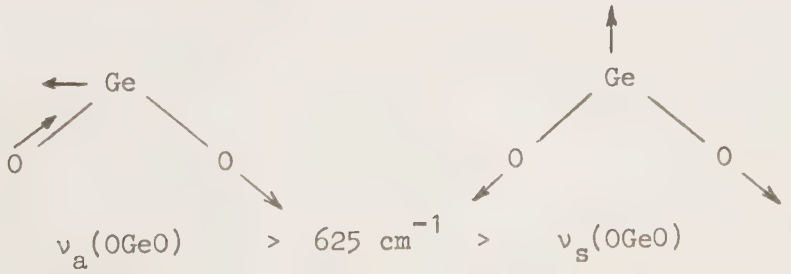
Dans les tableaux VIII et IX sont rassemblées les valeurs des masses moléculaires des composés germaniés XXIV et XXX, obtenues par cryométrie dans le benzène par comparaison à celles de leur homologue stannique.

La valeur pour $(CH_3)_2Ge(OCH_3)_2$ déterminée expérimentalement, est légèrement inférieure à la valeur calculée, du fait de l'erreur introduite par des traces de méthanol dues à l'hydrolyse du produit.

L'effet de dilution et la cryométrie permettent donc de conclure à l'absence d'autoassociation entre les molécules des dialcoxydialkylgermaniums, à l'inverse de ce que l'on avait observé dans le cas des composés stanniques homologues.

2) *Vibrations de valence* ν_a *et* ν_s(OGeO)

Les absorptions correspondant aux vibrations symétriques et antisymétriques du groupe OGeO se situeront théoriquement de part et d'autre de la fréquence d'absorption du vibrateur isolé GeO dont la position moyenne à 625 cm^{-1} a été précisée précédemment lors de l'étude des hexaalkyldigermoxanes.



Leur attribution est cependant rendue difficile pour plusieurs raisons :

- les intensités de ces bandes d'absorption ν_a et ν_s sont faibles comme dans le cas des dérivés siliciés et stanniques.

- il n'est pas toujours possible de faire intervenir un effet de solvant dans la région où elles sont attendues, car le chloroforme et le bromoforme y ont leurs propres absorptions.

- enfin, la présence des bandes dues à ν_a et $\nu_s(GeC_2)$ perturbe également leur domaine spectral.

$\nu_a(OGeO)$

La comparaison des spectres infrarouges des divers composés dialcoxylés avec ceux de $(CH_3)_2GeCl_2$ et $(nC_4H_9)_2GeCl_2$ a permis de mettre en évidence la présence d'absorptions vers 650 cm^{-1}. Les diverses valeurs ainsi attribuées à $\nu_a(OGeO)$ sont rassemblées dans le tableau X. Dans le cas des composés dibutylés, deux absorptions voisines sont attribuées à $\nu_a(OGeO)$ et $\nu_a(CGeC)$ sans qu'il soit possible de les affecter individuellement.

$\nu_s(OGeO)$

L'intensité de la bande d'absorption due à $\nu_s(OGeO)$ est inférieure à celle de $\nu_a(OGeO)$. Cependant, les spectres Raman des composés (XXVII, XXVIII et XXXIV), dans lesquels cette vibration est active et polarisée, nous ont permis de les affecter. Les vibrations $\nu_s(OGeO)$ se situent vers 600 cm^{-1}, comme le montre le tableau X; elles sont souvent confondues avec $\nu_s(CGeC)$.

On peut noter que pour tous les dérivés considérés, les valeurs de ν_a et $\nu_s(OGeO)$ se répartissent de part et d'autre de la valeur moyenne du vibrateur $\nu(GeO)$ (625 cm^{-1}), ce qui avait été théoriquement prévu.

Composés	N°	ν_a(OGeO) + ν_a(CGeC)	ν_s(OGeO) + ν_s(CGeC)
$(CH_3)_2Ge(OCH_3)_2$	XXIV	632	579
$(CH_3)_2Ge(OC_2H_5)_2$	XXV	668-641	604
$(CH_3)_2Ge(OnC_3H_7)_2$	XXVI	653-627	609-588
$(CH_3)_2Ge(OnC_8H_{17})_2$	XXVII	660-628	609-588
$(CH_3)_2Ge(OiC_3H_7)_2$	XXVIII	670-625	611
$(CH_3)_2Ge(OtC_4H_9)_2$	XXIX	634-626	595
$(nC_4H_9)_2Ge(OCH_3)_2$	XXX	664-648	605-574
$(nC_4H_9)_2Ge(OC_2H_5)_2$	XXXI	664-654	603-572
$(nC_4H_9)_2Ge(OnC_3H_7)_2$	XXXII	651-647	582-569
$(nC_4H_9)_2Ge(OnC_8H_{17})_2$	XXXIII	661-655	604-577
$(nC_4H_9)_2Ge(OiC_3H_7)_2$	XXXIV	666-660	602-580
$(nC_4H_9)_2Ge(OtC_4H_9)_2$	XXXV	655-645	615

TABLEAU X

ATTRIBUTIONS POSSIBLES DES VIBRATIONS CARACTERISTIQUES DU GROUPE OGeO DES DIALCOXYDIALKYLGERMANIUMS

IV - ATTRIBUTION DES FREQUENCES DE VIBRATION DES GERMOXACYCLOALCANES

Après avoir étudié dans ce qui précède les spectres des molécules du type R_3GeOR' et $R_2Ge(OR')_2$, nous allons essayer de transposer les résultats acquis à des composés cycliques de formule générale

Pour R = nC_4H_9 , nous avons préparé les trois premiers termes de cette série (n = 2, 3 et 4). Malheureusement, dans le cas des composés méthylés, nous nous sommes heurtés à des problèmes de synthèse, ces dérivés étant extrêmement instables. Seul, le premier terme (R = CH_3 , n = 2) a pu être obtenu.

Avant d'entreprendre l'étude de leurs spectres de vibration, il était important de savoir sous quelle forme se présentaient ces molécules, c'est-à-dire si l'on avait affaire à un monomère ou à un dimère.

Les résultats des mesures faites par cryométrie dans le benzène sont rassemblés dans le tableau XI. Il découle de celui-ci que tous les composés cycliques considérés sont des dimères. A ce sujet, il faut noter que MEHROTRA (66) avait trouvé que ces composés étaient des monomères à la suite de mesures faites par ébulliométrie. Cela semblerait indiquer qu'à température ambiante, les molécules considérées sont dimérisées et qu'au fur et à mesure que la température augmente, elles deviennent monomères.

L'étude infrarouge de composés cycliques butylés ou méthylés est particulièrement difficile car ceux-ci sont très hydrolysables et réagissent avec un certain nombre de solvants organiques. En particulier, l'emploi du sulfure de carbone est impossible. Nous avons utilisé le tétrachlorure de carbone entre 3000-2800 cm^{-1} et 1500-850 cm^{-1} ;

Composés	$M_{calculée}$	$M_{trouvée}$	Concentration
$(C_4H_9)_2Ge\begin{cases}O-CH_2\\ \quad\vert\\ O-CH_2\end{cases}$	247	514	0,6 %
$(C_4H_9)_2Ge\begin{cases}O-CH_2\\ \quad\quad\diagdown\\ \quad\quad CH_2\\ \quad\quad\diagup\\ O-CH_2\end{cases}$	261	520	0,6 %
$(C_4H_9)_2Ge\begin{cases}O-CH_2-CH_2\\ \quad\quad\vert\\ O-CH_2-CH_2\end{cases}$	275	561	0,9 %

TABLEAU XI

MASSES MOLECULAIRES DES GERMAOXACYCLOALCANES

dans certains cas, le cyclohexane ou l'hexane permettent d'étudier la région 700-400 cm^{-1}.

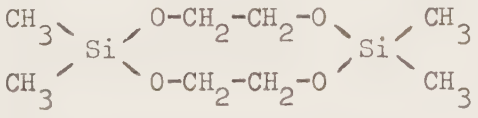
Le tableau V rassemble les fréquences des vibrations des quatre composés cycliques étudiés avec leurs différentes attributions.

Les spectres infrarouges de ces molécules devraient présenter les vibrations caractéristiques des groupes butyles, des groupes CO, CGeC et OGeO, ainsi que celles propres au cycle.

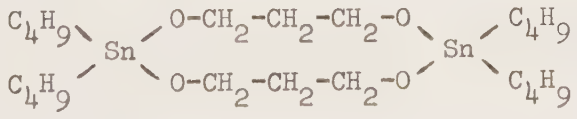
Dans tous les cas, la vibration $\nu(CO)$ a pu être identifiée car elle est très intense. Elle est fortement déplacée dans le chloroforme pour les dérivés butylés.

Quant aux vibrations autres que celles du groupe butyle, il n'a pas été possible de les caractériser avec certitude.

D'autre part, les attributions des bandes propres aux cycles n'ont pu être faites par comparaison avec les dérivés homologues siliciés et stanniques. En effet, tous les composés cycliques germaniés sont dimères alors que les composés cycliques siliciés étudiés précédemment en infrarouge (67) sont monomères, à l'exception de



Quant aux dérivés stanniques, il a été montré que leur structure correspond à un dimère chimique. Le seul composé étudié par spectroscopie (65) et comparable aux nôtres est



Cependant, aucune bande particulière ne semble commune à ces deux composés.

TROISIEME PARTIE

C H A P I T R E I

INFLUENCE DE LA NATURE DU METAL SUR LES FREQUENCES DE VIBRATION DES DIFFERENTS GROUPES

I - COMPARAISON DES FREQUENCES DE VIBRATION PROPRES AUX SUBSTITUANTS ALKYLES

Pour réaliser cette comparaison nous utiliserons les résultats obtenus précédemment au Laboratoire, en série siliciée par A. MARCHAND (6, 10, 62) et en série stannique par J. MENDELSOHN (13, 68). Pour faciliter la discussion, nous avons rassemblé dans un même tableau, les valeurs des vibrations des groupes butyles d'une part, et méthyles d'autre part.

Nous n'examinerons pas les vibrations de valence $\nu(CH_3)$ pour lesquelles une comparaison détaillée nécessiterait une étude précise des spectres Raman, ce qui n'était pas le but de ce travail.

1) Comparaison des vibrations du groupe butyle lié à un atome métallique M (M = Si, Ge, Sn)

a- Vibrations des groupes CH_3

On remarque sur le tableau XII que les vibrations de déformations δ_a et δ_s (CH_3) absorbent à des fréquences identiques pour M = Si, Ge ou Sn ; par contre, les bandes attribuées à $\delta'_s(CH_3)$ sont différentes, celles correspondant au germanium étant plus proches de l'étain que du silicium. Les deux vibrations de rocking des CH_3 ont des valeurs voisines pour les trois métaux.

Comme nous en avions émis l'hypothèse, les vibrations du groupe méthyle semblent assez peu affectées par le changement de l'atome central du fait de leur éloignement du métal. Cela se traduit au maximum par une différence d'une dizaine de cm^{-1} entre leurs fréquences.

M = / Vibration	Si	Ge	Sn
$\delta_a(CH_3)$	1465	1465 ± 1	1463
$\delta'_a(CH_3)$	1465	1445 ± 1	1443
$\delta_s(CH_3)$	1380	1378 ± 2	1376
$\delta(CH_2)_C$	-	1455 ± 1	1435 ± 3
$\delta(CH_2)_M$	1407 ± 2	1414 ± 1	1414 ± 3
$\rho(CH_3)$	1080 ± 2	1080 ± 3	1074 ± 4
$\rho(CH_3)$	999 ± 2	1000 ± 1	1000 ± 1
$\rho(CH_2\text{-}C)$	762 ± 3	752 ± 4	745 ± 4
$\rho(CH_2\text{-}M)$	728 ± 5	690 ± 3	690 ± 9

TABLEAU XII

FREQUENCES D'ABSORPTION DE COMPOSES ORGANOMETALLIQUES BUTYLES ISOLOGUES $(nC_4H_9)_3M$- ET $(nC_4H_9)_2M$= (M=Si,Ge,Sn)

M = / Vibration	Si	Ge	Sn
$\delta_a(CH_3)$	1410 ± 2	1406 ± 2	1389
$\delta'_s(CH_3)$	-	1406 ± 2	1422
$\delta_s(CH_3)$	1247 ± 4	1236 ± 2	1185
$\rho(CH_3)$	842 ± 3	822 ± 3	763
$\rho(CH_3)$	-	793 ± 1	712
$\rho(CH_3)$	754 2	755 ± 3	704

TABLEAU XIII

FREQUENCES D'ABSORPTION DE COMPOSES ORGANOMETALLIQUES METHYLES ISOLOGUES $(CH_3)_3M$- ET $(CH_3)_2M$= (M = Si,Ge,Sn)

b- Vibrations des groupes CH_2

En passant du silicium à l'étain, la fréquence des vibrations de déformation $\delta(CH_2)_M$ est très légèrement croissante.

Par contre, les fréquences de $\delta(CH_2)_C$ et surtout les deux rockings $\rho(CH_2)_C$ et $\rho(CH_2)_M$ subissent des abaissements très importants : respectivement 17 et 38 cm^{-1}.

Ainsi, l'influence exercée par le métal paraît différente selon le mode de vibration puisqu'on observe tantôt une diminution, tantôt une augmentation des valeurs des fréquences, ce qui s'expliquerait peut-être si l'on pouvait faire le calcul théorique des vibrations de telles molécules.

2) Comparaison des vibrations du groupe méthyle lié à un atome métallique M (M = Si, Ge ou Sn)

On remarque, d'après les valeurs rassemblées dans le tableau XIII , que les fréquences des vibrations de déformation et de rocking subissent un abaissement plus marqué que dans le cas précédent suivant la nature du métal, ce qui peut s'expliquer par le fait que celui-ci est directement lié au groupe méthyle.

3) Vibrations de valence des liaisons M-C

La comparaison de l'ensemble des valeurs attribuées aux vibrations de valence $\nu(MC_3)$ et $\nu(MC_2)$ (tableau XIII) montre une décroissance

Vibration \ M =	Si	Ge	Sn
$\nu_a(MC_3)$	715 ± 5	614 ± 3	532
$\nu'_s(MC_3)$	690 ± 4	605 ± 4	-
$\nu_s(MC_3)$	616 ± 4	569 ± 3	508
$\nu_a(MC_2)$	687 ± 2	635 ± 4	544
$\nu_s(MC_2)$	622 ±12	605 ± 5	513

TABLEAU XIV

FREQUENCES DES VIBRATIONS DE VALENCE DE LA LIAISON M-C
DES COMPOSES ORGANOMETALLIQUES METHYLES
(M = Si,Ge,Sn)

Vibration \ M =	Si	Ge	Sn
$\nu_a(MC_3)$	723	650 ± 3	650
$\nu'_s(MC_3)$	671	629 ± 2	600
$\nu_s(MC_3)$	632	563 ± 4	505
$\nu_a(MC_2)$	683	652 ± 3	610 ± 6
$\nu_s(MC_2)$	617	578 ± 3	610 ± 6

TABLEAU XV

FREQUENCES DES VIBRATIONS DE VALENCE DE LA LIAISON M-C
DES COMPOSES ORGANOMETALLIQUES BUTYLES
(M = Si,Ge,Sn)

importante des fréquences lorsque l'on passe du silicium au germanium et à l'étain. Ce déplacement qui s'effectue dans le sens attendu, le germanium se plaçant entre le silicium et l'étain, est en accord avec l'augmentation de masse de l'atome métallique. On ne peut cependant tirer une conclusion quant à l'influence de l'électronégativité de l'élément.

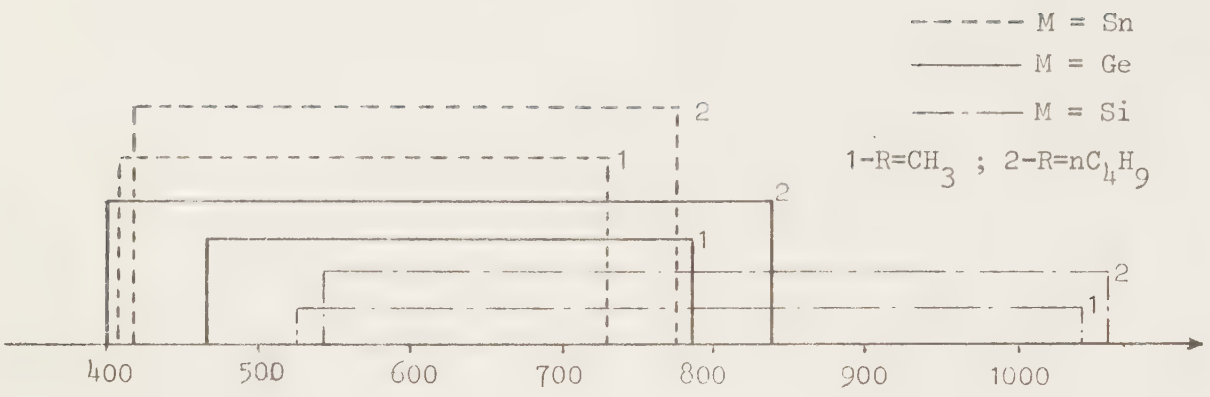


FIGURE 4

POSITIONS RELATIVES DES FREQUENCES ν_a ET ν_s(MOM) DES HEXAALKYLDIMETALLOXANES R_3MOMR_3

Vibrations / Composés	ν_a(MOM)	ν_s(MOM)	ν_m(MOM)	(ν_a-ν_s)(MOM)
$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$	1048	525	786	523
$(nC_4H_9)_3SiOSi(nC_4H_9)_3$	1068	543	805	525
$(CH_3)_3GeOGe(CH_3)_3$	794	467	630	327
$(nC_4H_9)_3GeOGe(nC_4H_9)_3$	841	400	620	441
$(CH_3)_3SnOSn(CH_3)_3$	737	411	574	326
$(nC_4H_9)_3SnOSn(nC_4H_9)_3$	784	417	600	367

TABLEAU XVI

FREQUENCES DES VIBRATIONS DU GROUPE MOM DANS LES HEXAALKYLDIMETALLOXANES

II - COMPARAISON DES FREQUENCES DE VIBRATION DES DERIVES ORGANOMETALLIQUES OXYGENES.

1) Dimétalloxanes

L'étude des six composés symétriques de formule générale R_3MOMR_3 , dont les résultats sont rassemblés sur la figure 4 et le tableau XVI , permet de tirer les conclusions suivantes :

- on note une décroissance des fréquences des vibrations ν_a(MOM) dans l'ordre Si > Ge > Sn , ce qui est en accord avec l'augmentation de masse de l'atome métallique. Toutefois, le germanium est nettement plus proche de l'étain que du silicium.

- par contre, les valeurs des ν_s(MOM)ne se placent pas dans le même ordre : ν_s(GeOGe) de l'hexaméthyldigermoxane est inférieure à celle de ses homologues stanniques.

On peut se demander si les bandes attribuées à ν_s(SnOSn) ne sont pas en réalité perturbées par les vibrations de déformation δ_s(SnOSn) attendues dans cette région. Un calcul théorique a en effet montré (47) que lorsque la masse de l'atome métallique MOM ou MOC augmente, les modes de vibration symétrique de valence et de déformation tendent à se rapprocher au point même d'interférer.

- pour les trois couples de composés, on remarque que la différence $(\nu_a-\nu_s)$(MOM)est toujours plus faible lorsque R = CH_3 que lorsque R = nC_4H_9. Cette différence paraît également décroître du silicium à l'étain. Nous essayerons, dans le dernier chapitre, d'interpréter ces résultats expérimentaux en fonction de la valeur des angles MOM et de la nature des liaisons M-O.

	$-OCH_3$	$-OC_2H_5$	$-OnC_3H_7$	$-OnC_8H_{17}$	$-OiC_3H_7$	$-OtC_4H_9$	$-OC_6H_{11}$	$-OC_6H_5$
$(CH_3)_3Si-$	1090	1107 1077	-	1097	1027	1021	1088	1260
$(nC_4H_9)_3Si-$	1091	-	-	-	-	-	-	-
$(CH_3)_3Ge-$	1061	1064	1064 980	1070	980	972	1071	1256
$(nC_4H_9)_3Ge-$	1056	1064	-	1074	980	971	1070	1252
$(CH_3)_3Sn-$	1075	-	-	-	-	-	-	-
$(C_4H_9)_3Sn-$	1069	1100 1058	1070	1070	976	961	1070	1259

TABLEAU XVII

COMPARAISON DES FREQUENCES DES VIBRATIONS DE VALENCE ANTISYMETRIQUE ν_a(MOC)

DES DIVERS COMPOSES ORGANOMETALLIQUES SYNTHETISES

2) Composés monoalcoxylés

Nous avons vu dans le chapitre précédent que ces dérivés étaient caractérisés par les vibrations de valence ν_a et ν_s du groupe MOC. Cependant, dans le cas des composés germaniés monoalcoxylés, nous avons eu des difficultés à repérer la vibration ν_s(GeOC), ce qui nous avait incités à penser que celle-ci avait un caractère fortement prononcé de ν(GeO), autrement dit que le couplage entre les deux vibrateurs isolés GeO et CO se faisait très peu. Il est fort probable qu'il en est de même pour la vibration ν_s(SnOC) qui semble se trouver à une fréquence un peu trop élevée.

Aussi, allons-nous comparer les composés monoalcoxylés uniquement d'après leur vibration antisymétrique ν_a(MOC) dont le pointé n'a posé aucun problème.

L'examen du tableau XVII, dans lequel sont rassemblées les valeurs des fréquences ν_a(MOC) des divers composés organométalliques synthétisés au Laboratoire, nous permet de faire un certain nombre de remarques :

- le germanium ne se place plus entre le silicium et l'étain, ce qui est nettement visible d'après les valeurs des fréquences pour R = CH_3 et C_2H_5. Ceci pourrait également s'expliquer par l'absence de couplage important entre GeO et CO , ν_a(GeOC) ayant alors un caractère fortement ν(CO).

- lorsqu'on remplace un radical méthyle par un radical butyle, on voit, d'après les couples de composés homologues, que les valeurs des fréquences restent inchangées.

- par contre, lorsque la taille du groupe alcoxyle varie, les fréquences oscillent entre 971 et 1259 cm^{-1}, ce qui prouve l'existence d'une relation entre ces deux grandeurs. De nombreux auteurs ont cherché à établir une relation entre les variations de fréquence et d'intensité des vibrations caractéristiques d'un groupement fonctionnel, et la nature de

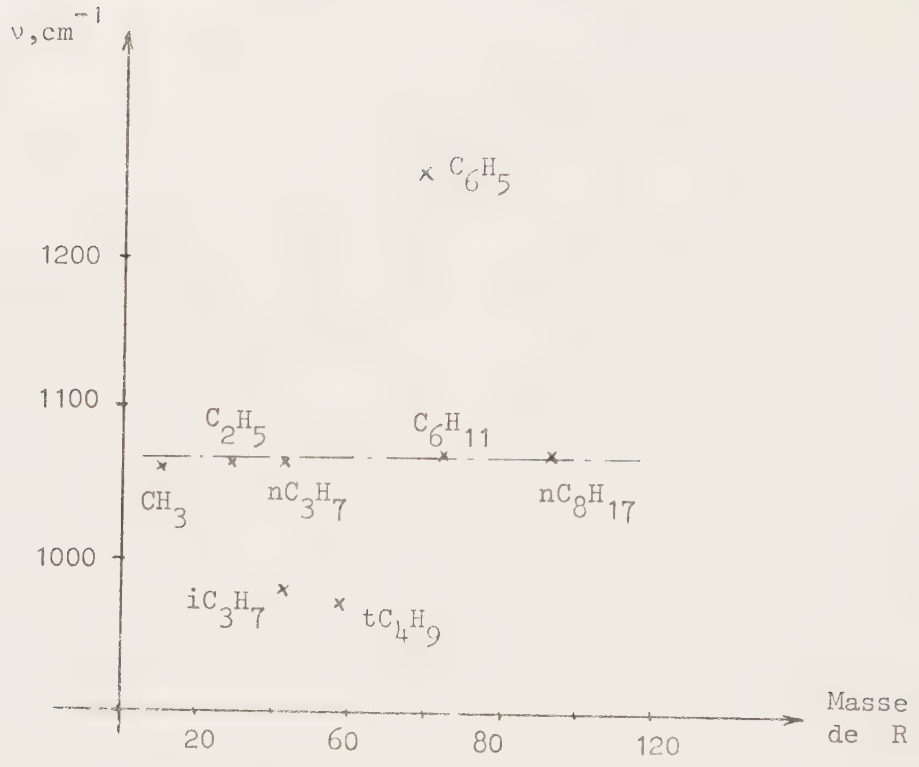


FIGURE 5

FREQUENCES DES VIBRATIONS DE VALENCE ν_a(GeOC)

EN FONCTION DE LA MASSE DES SUBSTITUANTS R DES GROUPES ALCOXYLES

DES MONOALCOXYTRIBUTYLGERMANIUMS $(nC_4H_9)GeOR$

de ses substituants. Ainsi, pour les composés organométalliques, il faut citer SMITH (69), THOMPSON (70) et KRIEGSMAN (71) en série siliciée, MATHIS (72, 73) pour le germanium et l'étain.

Nous allons envisager successivement l'influence exercée par la masse et les effets électroniques sur la fréquence de vibration antisymétrique ν_a(MOC).

a- Influence de la masse des substituants

En portant sur un graphique les fréquences d'absorption ν_a(GeOC) en fonction de la masse du groupe alcoxylé, on constate (fig. 5) que, pratiquement, tous les points se répartissent autour d'une droite d'ordonnée 1065 cm^{-1} parallèle à l'axe des abscisses : c'est le cas pour R = CH_3 , C_2H_5 , nC_3H_7 , nC_8H_{17} et cyclo C_6H_{11}. Trois points occupent cependant des positions particulières : ceux correspondant aux groupes iC_3H_7 , tC_4H_9 et C_6H_5. Bien qu'ayant des masses voisines ou égales à celles des groupes figurant sur la droite, chacun de ces groupes présente une différence de structure entraînant une distribution électronique modifiée, ce qui avait déjà été montré lors de l'étude des composés siliciés et stanniques (65).

b- Influence des effets électroniques

Dans le cas des dérivés monoalcoxygermaniés étudiés tous les groupements, à l'exception du phényle, n'interviennent que par effet inductif, repoussant les électrons de la liaison C-O vers le germanium.

Dans le cas des dérivés phénoxylés, à l'effet mésomère, dû à la présence des doublets libres de l'oxygène et du caractère donneur d'électrons du groupe R_3Ge (R = CH_3 ou nC_4H_9), s'ajoute l'effet inductif dû au phényle fortement attracteur. Ces deux effets vont dans le même sens, diminuant la densité électronique au niveau de l'oxygène, en attirant, l'un les électrons π de l'oxygène dans la liaison C-O, l'autre les électrons de cette liaison vers le carbone.

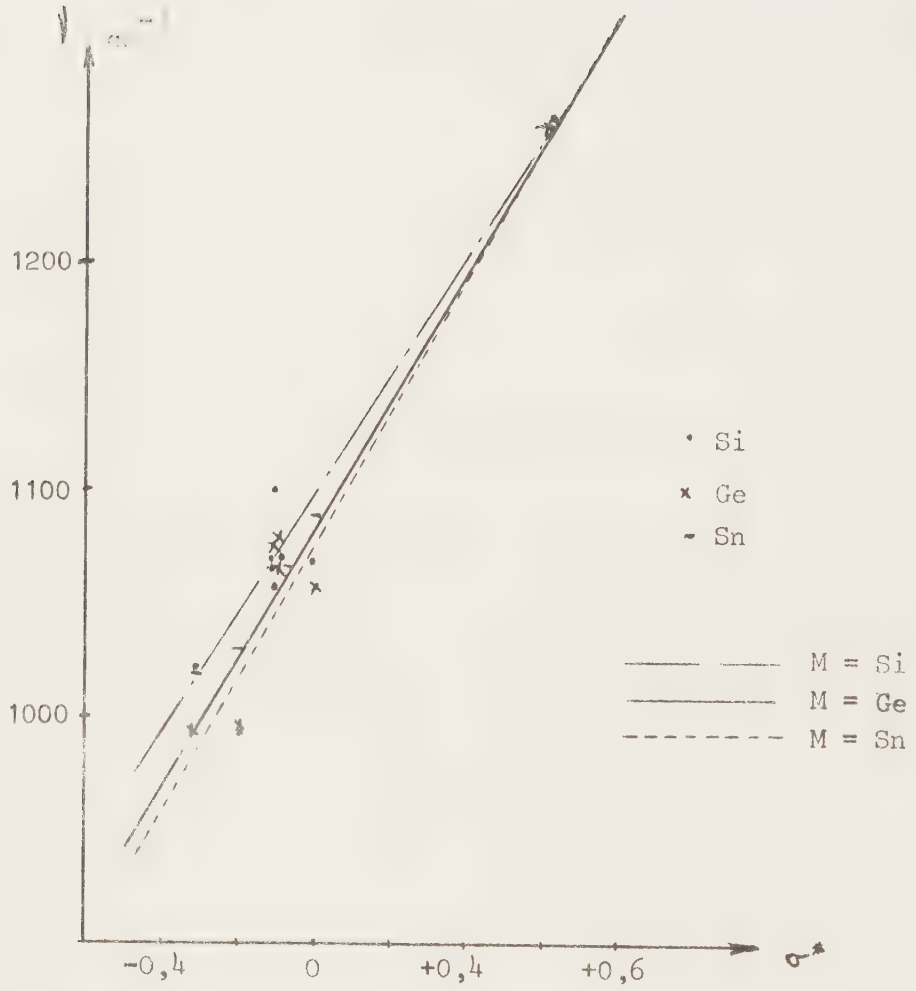


FIGURE 6

FREQUENCES DES VIBRATIONS DE VALENCE ν_a(MOC) EN FONCTION DES CONSTANTES DE TAFT DES COMPOSES MONOALCOXYBUTYLES DE LA COLONNE IV_B

L'examen du graphique de la figure 5 [ν_a(SiOC) en fonction de la masse des radicaux alkyles] montre que les points aberrants se répartissent en deux groupes : l'un caractérisé par des valeurs très faibles de ν_a(GeOC) (iC_3H_7 et tC_4H_9), l'autre par une valeur très supérieure (C_6H_5). Or, cela correspond justement à un comportement électronique opposé de ces radicaux, les premiers étant donneurs et le dernier accepteur d'électrons.

Après avoir mis en relief l'importance des effets électroniques des substituants, nous allons essayer de les interpréter d'après l'ensemble des résultats obtenus en séries siliciée, germaniée et stannique.

Plusieurs relations ont été proposées pour essayer de réunir la réactivité et la structure des molécules organiques.

HAMMET a défini des constantes (74) pouvant représenter les divers substituants à partir des constantes d'ionisation des acides benzoïques para et méta substitués. Par la suite , TAFT a décomposé ces constantes en deux contributions, inductive σ_I et mésomère σ_R.

$$\sigma = \sigma_I + \sigma_R$$

Cependant, J.MENDELSOHN (65) a montré que l'utilisation de ces constantes ne permettait pas d'obtenir une relation simple, aussi avait-elle eu recours aux constantes de TAFT (75) σ^*, définies pour un groupe R par :

$$\sigma^* = \frac{1}{2,48}\left[\log\left(\frac{K}{K_o}\right)_B - \log\left(\frac{K}{K_o}\right)_A\right]$$

K et K_o étant respectivement les constantes de vitesse d'hydrolyse des esters d'éthyle $RCO_2C_2H_5$ et de l'acétate d'éthyle $CH_3CO_2C_2H_5$, les indices A et B faisant référence, d'une part à une hydrolyse acide, d'autre part à une hydrolyse basique, réalisées dans les mêmes conditions.

La représentation graphique de ν_a(MOC) pour M = Si , Ge , Sn , en fonction de σ^* , (figure 6), nous donne approximativement des relations linéaires, faisant apparaître que, pour les trois éléments considérés, ν_a(MOC) est une fonction croissante de σ^* .

Il faut cependant noter que les constantes σ^* utilisées furent évaluées par TAFT pour des groupes R liés à un atome de carbone,alors que nous les utilisons pour des composés alcoxylés où ils sont liés à un atome d'oxygène, les valeurs de ces dernières étant malheureusement inconnues.

3) *Composés dialcoxylés*

Les difficultés rencontrées lors de l'attribution des vibrations ν(CO) pour les dérivés germaniés et l'absence de résultats concernant les composés dialcoxylés homologues du silicium et de l'étain ne nous permettent pas de tirer de conclusions raisonnables à propos de ce type de dérivé.

4) *Résumé et conclusions*

En résumé, le remplacement d'un atome de silicium par un atome de germanium, puis par un atome d'étain, se traduit dans les composés étudiés par les modifications suivantes :

- Pour les vibrations des groupes alkyles : augmentation ou diminution des fréquences correspondantes suivant le mode de vibration considéré : dans le cas des composés butylés en général la variation est d'autant plus importante que la vibration est relative à un fragment de la chaîne butyle plus voisin du métal.

- Pour les vibrations des groupes caractéristiques MC_2 , MC_3 , MOC et $M(OC)_2$: déplacement des absorptions vers les basses fréquences en liaison avec l'augmentation de la masse de l'atome métallique.

- Pour les vibrateurs triatomiques MOM et MOC :

-diminution du couplage en rapport avec une variation possible des angles de valence,

-interférence entre les modes des vibrations symétriques de valence et de déformation du groupe MOM ou MOC lorsque la masse du métal augmente.

La représentation graphique des fréquences ν_a(MOC) en fonction des constantes de TAFT des substituants alcoxylés donne pour les trois éléments une variation linéaire croissante qui reflète l'influence des effets électroniques sur ce mode de vibration.

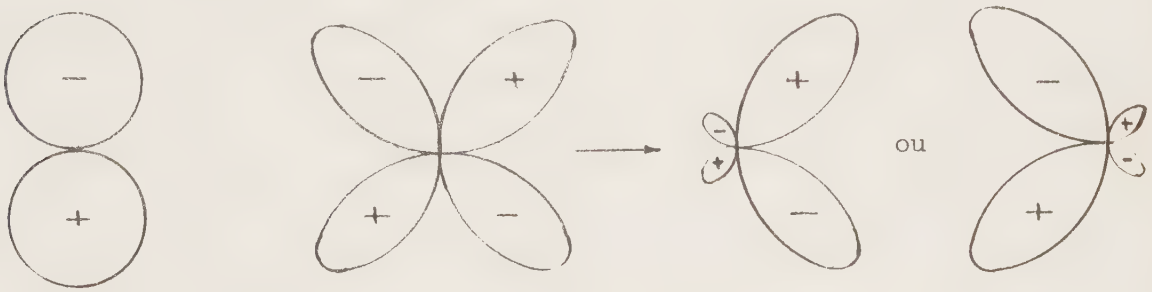
Les divers résultats expérimentaux obtenus,ainsi que les informations recueillies lors de cette comparaison,ne permettent pas de tirer de conclusions concernant l'existence d'une liaison $d_\pi - p_\pi$ entre le métal et l'oxygène dans les dérivés oxygénés du germanium.

CHAPITRE II

RELATIONS STRUCTURE-REACTIVITE DANS LES COMPOSES ORGANOMETALLIQUES OXYGENES DU GROUPE IV_B

La réactivité des dérivés possédant une liaison métal-oxygène varie suivant le caractère métallique plus ou moins affirmé de l'élément lié à l'oxygène. L'un des facteurs influençant la polarité d'une liaison est l'électronégativité des atomes liés. En général, on l'exprime par des charges partielles $M^{\delta+} - O^{\delta-}$ (l'oxygène étant moins électronégatif que le métal) : cette liaison sera d'autant plus polaire que le métal considéré sera plus électropositif. La nature de l'atome métallique, ou à caractère métallique, va donc jouer un rôle fondamental.

Dans le cas des éléments de la colonne IV_B , à l'exception du carbone, il faut de plus tenir compte des orbitales d vacantes et susceptibles d'accepter des électrons libres de l'oxygène, par exemple, pour former des liaisons additionnelles du type $d_\pi - p_\pi$ entraînant pour la liaison concernée un certain caractère de liaison multiple.



p_π avec d_π

Nous allons envisager successivement cette notion d'électronégativité, puis la nature de la liaison avec l'oxygène s'établissant à partir de l'élément.

I - ELECTRONEGATIVITE

Les données relatives aux électronégativités des éléments de la colonne IV_B à l'état tétravalent sont jusqu'à présent assez contradictoires, le germanium occupant suivant les auteurs une position variable par rapport au silicium et à l'étain.

Parmi les travaux les plus récents, ALLRED et ROCHOW (76) indiquent, d'après des résultats thermochimiques, une électronégativité décroissante dans l'ordre C > Pb > Ge > Sn > Si , tandis que DRAGO (77), se basant sur une relation empirique faisant intervenir des constantes de force, considère que celle-ci est pratiquement identique, décroissant très légèrement dans l'ordre Si > Ge ∿ Sn > Pb . Cette conclusion est en accord avec celle de EABORN (78), qui étudia les valeurs des constantes de dissociation des acides de formule générale $(CH_3)_3MCH_2C_6H_4COOH$, et la scission par l'acide chlorhydrique de composés du type $(CH_3)_3MCH_2C_6H_4Si(CH_3)_3$ (M = Si ou Ge). Récemment enfin, MIRONOV et KRAVCHENKO (79) ont étudié des réactions de substitutions nucléophiles sur le chlorométhyltriméthylgermanium et ont montré que celui-ci réagit beaucoup plus rapidement que son homologue silicié, ce qui est en accord avec la théorie de ALLRED et ROCHOW suivant laquelle le germanium est plus électronégatif que le silicium ; cette conclusion est d'ailleurs confirmée par une étude infrarouge (80).

Le tableau XVIII, qui rassemble les valeurs proposées par un certain nombre d'auteurs, permet de voir que la notion d'électronégativité ne peut convenir seule pour interpréter la réactivité des composés. HINZE et JAFFE (105) ont d'ailleurs montré qu'elle était influencée par l'environnement moléculaire et l'état d'hybridation, tandis que MIRONOV et KRAVTCHENKO notent que l'électronégativité d'un même élément peut même changer de signe suivant les dérivés (79).

M	Pauling (82)	Finneman et Daignault (83)	Pritchard et Skinner (84)	Allred et Rochow (76)	L.A.May (85)
C	2,5	2,57	2,5-2,6	2,60	
Si	1,8	1,9	1,8-1,9	1,90	2,00-2,02
Ge	1,7	2,02	1,8-1,9	2,90	1,99
Sn	1,7	2,47	1,8-1,9	1,93	

TABLEAU XVIII

ÉLECTRONEGATIVITES DES ELEMENTS DE LA COLONNE IV_B

PROPOSEES PAR DIVERS AUTEURS

En conclusion, on peut dire que la notion d'électronégativité intrinsèque est fondée, mais n'a de sens réel que si la nature de la liaison est parfaitement connue.

II - LIAISON $d_\pi - p_\pi$

La notion de liaison $d_\pi - p_\pi$ a souvent été utilisée pour justifier les anomalies relevées dans les propriétés de certains composés organiques du silicium, du germanium et de l'étain, contenant en particulier de l'oxygène, de l'azote ou des groupes insaturés. Il convient cependant d'être prudent dans l'utilisation de cette notion qui souvent a été invoquée à défaut d'autre interprétation plus fondée. Néanmoins, son existence peut être prouvée expérimentalement, de nombreuses méthodes d'étude permettant d'obtenir des résultats susceptibles d'apporter des informations dans ce domaine :

- évaluation des longueurs de liaison (86,87)
- détermination de moments dipolaires (88-94)
- techniques spectroscopiques :
  - infrarouge (95-122)
  - ultra-violet (123-126)
  - résonance magnétique nucléaire (116, 121, 127-139)
  - résonance paramagnétique électronique (140-145).

Des observations relatives à la réactivité ont également été interprétées en considérant la présence de telles liaisons (89, 112, 146-158).

A - Méthode utilisée

Une méthode expérimentale indirecte pour la mise en évidence de la liaison $d_\pi - p_\pi$ peut être constituée par la mesure de la basicité, au sens de LEWIS, de molécules contenant un atome d'oxygène (diméthalloxanes, alcoxymétalliques) ou un atome d'azote (amines). La spectrographie infrarouge a été particulièrement utilisée pour cette détermination (95-106).

La technique employée consiste à placer les molécules organiques étudiées en présence d'une très faible quantité d'un donneur de protons comportant soit un groupe OH (méthanol, phénol), soit un groupe NH (pyrrole). On peut alors avoir une idée de l'ordre de grandeur de la basicité en déterminant les variations $\Delta\nu$ de la fréquence d'absorption du groupe d'atomes choisi lors d'association du type donneur-accepteur entre ces molécules. Cette valeur $\Delta\nu$ exprime la différence entre les vibrations de valence, d'une part de la liaison XH non associée et, d'autre part, de la liaison $XH\cdots O\langle$: comme l'ont montré JOESTEN et DRAGO (166) elle est proportionnelle à l'énergie de formation du pont hydrogène, donc à la basicité de l'atome d'oxygène.

En bref, plus la valeur de $\Delta\nu$ est forte, plus les doublets de l'oxygène sont liés avec le donneur de protons et moins ils participent à une liaison du type $d_\pi - p_\pi$ avec un élément voisin.

Nous avons eu recours à cette méthode pour étudier les composés organométalliques oxygénés du germanium, les résultats obtenus pouvant être comparés avec ceux acquis au laboratoire en séries stannique et siliciée. L'absence de résultats cohérents dans ces deux séries nous a obligés à mesurer la basicité de composés homologues méthylés et butylés.

Cet ensemble permet, par l'intermédiaire de l'étude de la basicité des dérivés oxygénés de la colonne IV_B de préciser la nature de la liaison oxygène-métal et le concept de liaison $d_\pi - p_\pi$.

B - Résultats expérimentaux

a - Composés germaniés

Notre étude a porté sur les dérivés oxygénés du germanium dont la synthèse a été décrite dans la première partie :

$(CH_3)_3GeOGe(CH_3)_3$; $(CH_3)_3GeOCH_3$; $(CH_3)_2Ge(OCH_3)_2$;

$(nC_4H_9)_3GeOGe(nC_4H_9)_3$; $(nC_4H_9)_3GeOCH_3$; $(nC_4H_9)_2Ge(OCH_3)_2$.

Le donneur de protons utilisé était le méthanol, distillé sur sodium, et le pyrrole fraîchement distillé sous argon.

Nous n'avons pas pu employer le phénol, qui donne des résultats bien meilleurs comme il l'a été montré en série siliciée (95), car il réagit avec les dérivés germaniés oxygénés, suivant :

$$R_{4-n}Ge(OR')_n + C_6H_5OH \longrightarrow R_{4-n}Ge(OC_6H_5)_n + nR'OH$$

On a enregistré les spectres infrarouges de chaque composé en solution dans du tétrachlorure de carbone parfaitement anhydre contenant 0,05 mole par litre de méthanol ou de pyrrole ; dans le cas du méthanol cette valeur représente une concentration limite au delà de laquelle on observerait un phénomène d'autoassociation.

Nous avons dû de même limiter notre étude aux dérivés organogermaniés méthoxylés en raison de l'intervention d'une réaction de transalcoxylation entre le méthanol et les alcoxygermaniums pour $R' \neq CH_3$.

$$R_{4-n}Ge(OR')_n + nCH_3OH \longrightarrow R_{4-n}Ge(OCH_3)_n + R'OH$$

$n = 1$ ou 2 .

Le tableau XIX rassemble nos valeurs expérimentales. Elles nous amènent à faire un certain nombre de remarques :

1°) Dans tous les cas, comme on pouvait s'y attendre, l'aptitude des dérivés étudiés à former un complexe est plus forte dans le pyrrole que dans le méthanol.

2°) Dans les deux séries méthylées et butylées, les composés germaniés se placent dans le même ordre de basicité : $R_2Ge(OR')_2 < R_3GeOR' < R_6Ge_2O$. Autrement dit, la basicité de l'oxygène augmente avec le nombre de groupes GeR_3 , ce qui doit être en rapport avec leur fort effet inductif, déjà observé lors de certaines réactions, et qui doit s'opposer à l'établissement d'une liaison $d_\pi - p_\pi$. En effet, comme l'ont montré ABEL et ses collaborateurs (102), l'effet inductif du groupe $(CH_3)_3Ge-$ est supérieur à celui de $(CH_3)_3C-$.

b - Composés siliciés et stanniques

Pour comparer nos résultats avec ceux obtenus par d'autres auteurs en sériessiliciée et stannique, il fallut reprendre un certain nombre de mesures.

En effet, pour les valeurs existantes les composés méthylés du silicium provenaient de mesures faites avec le pyrrole (106) ou le phénol (97, 115).

Notre étude expérimentale résumée dans le tableau XX a donc porté sur

$$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3 \quad , \quad (CH_3)_3SiOCH_3 \quad \text{et} \quad (CH_3)_2Si(OCH_3)_2$$

dans le méthanol et

$$(nC_4H_9)_3SiOSi(nC_4H_9)_3 \quad , \quad (nC_4H_9)_3SiOCH_3 \quad \text{et} \quad (nC_4H_9)_2Si(OCH_3)_2$$

dans le pyrrole.

Composés	Méthanol	Pyrrole
$(CH_3)_3GeOCH_3$	245	258
$(CH_3)_2Ge(OCH_3)_2$	215	218
$(CH_3)_3GeOGe(CH_3)_3$	274	285
$(nC_4H_9)_3GeOCH_3$	266	274
$(nC_4H_9)_2Ge(OCH_3)_2$	224	227
$(nC_4H_9)_3GeOGe(nC_4H_9)_3$	300	320

TABLEAU XIX

ABAISSEMENTS DE FREQUENCES $\Delta\nu(cm^{-1})$ OBSERVES POUR LES COMPOSES ORGANOGERMANIES ETUDIES

Concentration : composés : 0,5 mole.l^{-1}
méthanol = 0,05 mole.l^{-1} ; pyrrole = 0,02 mole.l^{-1}
épaisseur de cellule : 1,3 mm

Composés	Méthanol	Pyrrole
$(CH_3)_3SiOCH_3$	153	163
$(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$	142	147
$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$	73	76
$(nC_4H_9)_3SiOCH_3$	160	174
$(nC_4H_9)_2Si(OCH_3)_2$	144	152
$(nC_4H_9)_3SiOSi(nC_4H_9)_3$	115	145

TABLEAU XX

ABAISSEMENTS DE FREQUENCES $\Delta\nu(cm^{-1})$ OBSERVES POUR LES COMPOSES ORGANOSILICIES ETUDIES

Concentration en composé 0,5 mole.l^{-1}, en méthanol 0,05 mole.l^{-1} et en pyrrole 0,02 mole.l^{-1} ; épaisseur de cellule : 1,3 mm.

Composés	Concentrations		$\Delta\nu$
	en composé (mole.l^{-1})	en méthanol (mole.l^{-1})	
$C_2H_5OC_2H_5$	0,78	0,06	162
$(nC_4H_9)_3SnOC_6H_5$	0,49	0,06	230
$(nC_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$	0,022	0,05	315
$(nC_4H_9)_3SnOCH_3$	0,21	0,05	329
$(nC_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$	0,25	0,05	363
$(nC_4H_9)_3SnOSn(nC_4H_9)_3$	0,39	0,06	403

TABLEAU XXI

ABAISSEMENTS DE FREQUENCES $\Delta\nu(cm^{-1})$ OBSERVES POUR LES COMPOSES ORGANOSILICIES ET ORGANOSTANNIQUES

En ce qui concerne les dérivés de l'étain, les valeurs obtenues par J. MENDELSOHN (65) sur la même série de composés, sont rassemblées dans le tableau XXI. La réactivité des composés stanniques vis à vis du pyrrole n'a pas permis d'utiliser celui-ci comme donneur de protons.

C - DISCUSSION

Les figures 7 et 8 représentent à titre d'exemple les spectres d'une série de composés isologues. On note sur celles-ci, parallèlement à un accroissement des valeurs de $\Delta\nu$, une augmentation de l'intensité de la bande OH associée et une diminution de l'intensité de la bande OH libre (à 3640 cm^{-1}). Ces deux phénomènes vont dans le même sens et pourraient servir de critère pour une évaluation de la basicité.

Le tableau XXII rassemble les résultats récents relevés dans la littérature ainsi que ceux obtenus par nous-mêmes.

On peut tout d'abord remarquer que :

1°) Dans les séries étudiées, la basicité au niveau de l'oxygène des dérivés des éléments du groupe IV_B croît dans l'ordre Si < Ge < Sn , ce qu'avait déjà observé WEST (96, 159) sur les dérivés $(C_6H_5)_3MOH$.

Cette constatation se vérifie aussi bien du siloxane à l'oxyde de tributylétain, que pour les composés monoalcoxylés, dialcoxylés ou trialcoxylés. Elle est en bon accord avec les résultats d'ABEL (102) qui a étudié la basicité d'organométalliques oxygénés et azotés en examinant le déplacement de la vibration ν(CD) du deutériochloroforme.

2°) Pour les dérivés oxygénés du silicium et du germanium, la basicité augmente quand s'allonge, du méthyle au butyle, la chaîne aliphatique liée

Composés	M = Si			M = Ge			M = Sn	
	Méthanol	Pyrrole		Méthanol	Pyrrole		Méthanol	
$(nC_4H_9)_3MOCH_3$	163	174		266	274		329	R_3MOR'
$(CH_3)_3MOCH_3$	153	163		245	258			
$(nC_3H_7)_3MOC_2H_5$			144 c			226 c		
$(CH_3)_3MOC_2H_5$	157		138 w			215 c		
$(nC_4H_9)_2M(OCH_3)_2$	144	152		224	227		315	$R_2M(OR')_2$
$(CH_3)_2M(OCH_3)_2$	142	147		215	218			
$(nC_3H_7)_2M(OC_2H_5)_2$			135 c			196 c		
$(CH_3)_2M(OC_2H_5)_2$			129 w			189 c		
$(nC_3H_7)M(OC_2H_5)_3$			119 c			158 c		$RM(OR')_3$
$CH_3M(OC_2H_5)_3$			114 w			153 c		
$(nC_4H_9)_3MOM(nC_4H_9)_3$	115	145		300	320		403	R_3MOMR_3
$(CH_3)_3MOM(CH_3)_3$	73	76	72	274	285			

c : CHVALOVSKY (105), w : WEST (97)

TABLEAU XXII

COMPARAISON DES ABAISSEMENTS DE FREQUENCES $\Delta\nu$ OBSERVES SUR LA VIBRATION ν(OH) DU METHANOL OU ν(NH) DU PYRROLE DANS DES MELANGES DE CES SOLVANTS AVEC DU TETRACHLORURE DE CARBONE ET DES COMPOSES SILICIES, GERMANIES OU STANNIQUES

à l'atome métallique, ce qui confirme l'observation de CHVALOVSKY (105) comparant des composés méthylés et propylés.

On peut interpréter ces résultats comme une conséquence de l'effet électronique des substituants : un effet inductif croissant va tendre à augmenter l'électronégativité relative du métal et, parallèlement, rendra celui-ci moins apte à accepter des doublets p ou π . Donc, qu'il y ait ou non une contribution $d_\pi - p_\pi$, la basicité de l'oxygène sera renforcée et par conséquent les doublets seront rendus plus disponibles pour une association. On note, en effet, un fort déplacement des fréquences, caractéristique d'une basicité accrue. Nous avions déjà fait cette remarque lors d'études des complexes d'amino- et diaminosilanes (100, 103) et montré que l'atome de métal joue le rôle de relais électronique entre l'oxygène et les substituants R.

1°- *Diméthalloxanes*

a) Disiloxanes

La comparaison du comportement des éthers, disiloxanes et alcoxysilanes vis-à-vis d'un donneur de protons montre que la basicité augmente dans l'ordre SiOSi < SiOC < COC . Ce résultat, maintenant bien connu en accord avec les observations de BAZANT (95) et de WEST (97),a été interprété par la présence de liaisons à caractère π entre l'oxygène et le silicium.

b) Digermoxanes

Les résultats du tableau XXII indiquent que la basicité de l'oxygène augmente lorsque l'on passe d'un disiloxane à un digermoxane. Or, le changement d'élément devrait entraîner une plus grande participation du doublet de l'oxygène à une liaison $d_\pi - p_\pi$, donc un affaiblissement de

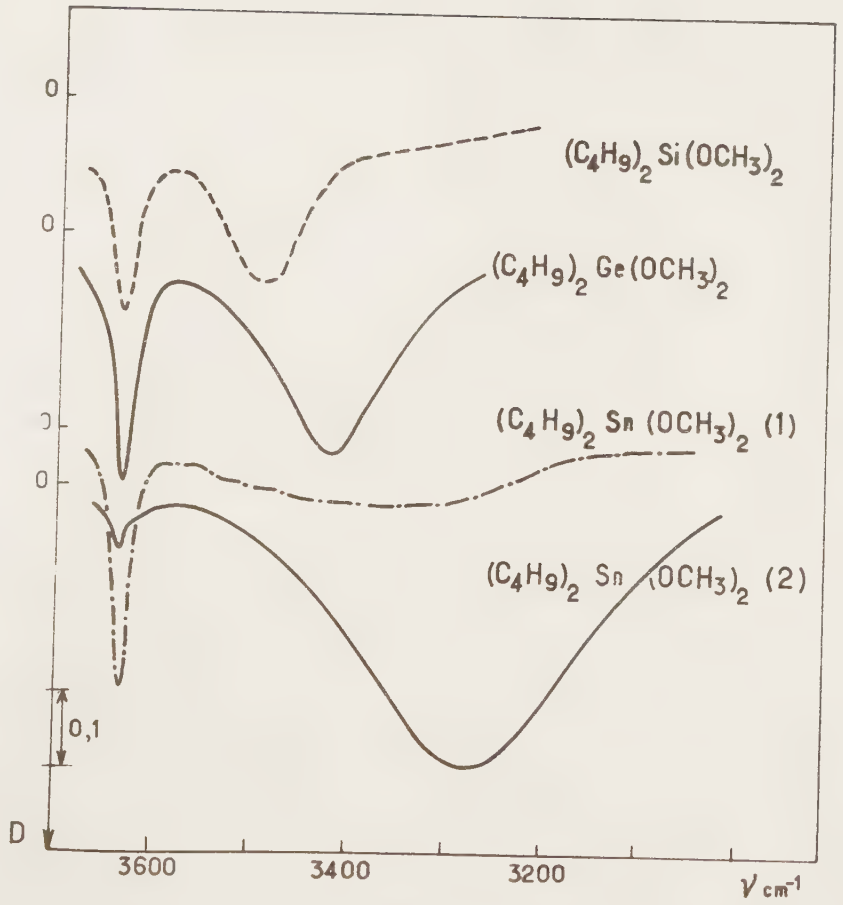


Figure 7.

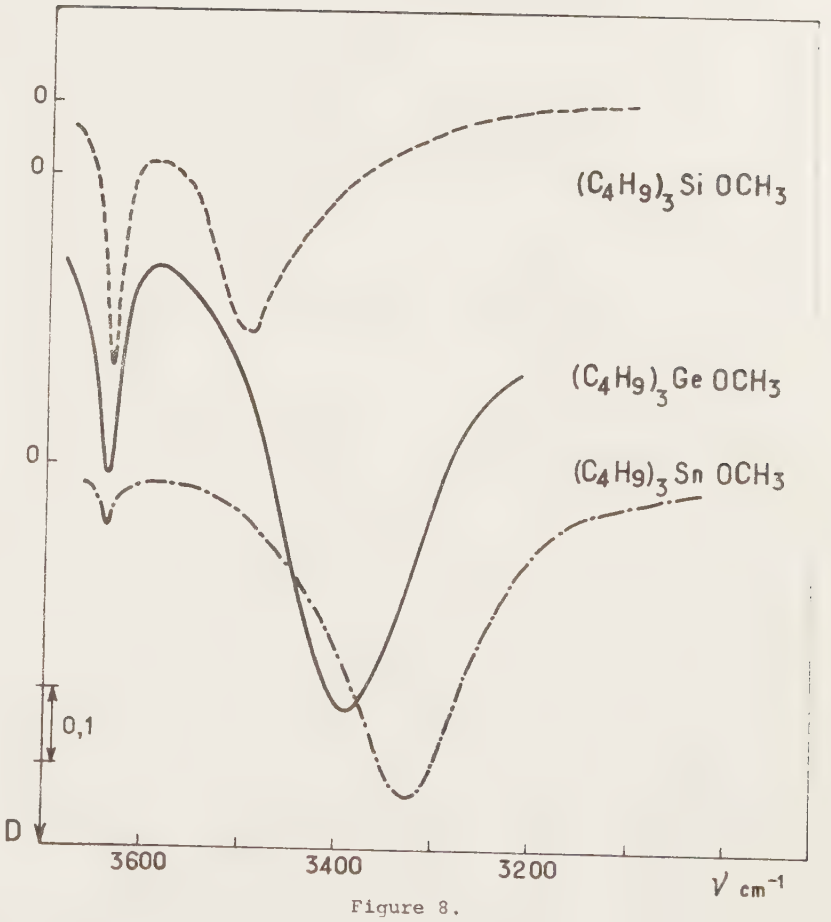


Figure 8.

Variation de ν(OH) du méthanol dans des mélanges alcoxymétallique-méthanol-tétrachlorure de carbone.

la basicité. Comme on observe le contraire, cette liaison paraît avoir moins de chance d'exister. C'est ce qu'avaient déjà remarqué GRIFFITHS (146) et SCHMIDBAUR (160). D'après ce dernier, les spectres de RMN montrent une polarité croissante des liaisons MO dans la série M = Si, Ge, Sn, Pb, due à la décroissance de l'électronégativité du métal et également à une faible probabilité de liaison π .

D'autre part, résultat inverse de celui observé avec les disiloxanes, un digermoxane paraît plus basique qu'un monoalcoxygermanium $R_3GeOGeR_3 > R_3GeOR'$. L'augmentation du nombre de groupes GeR_3 sur l'oxygène renforce sa basicité et confirme l'absence de liaison $d_\pi - p_\pi$. Ce résultat paraît en désaccord avec les observations de GRIFFITHS (146) ; il a obtenu en effet un complexe stable entre $(CH_3)_3GeOCH_3$ et BF_3 alors que $(CH_3)_3GeOGe(CH_3)_3$ n'en donne pas. Il est probable que dans ce cas, d'autres facteurs, l'effet stérique par exemple, empêchent l'acide de Lewis de s'approcher suffisamment de la molécule de digermoxane pour former le complexe. Nous avons noté un résultat du même ordre pour l'hexaméthyldisilazane en présence de triéthylamine (100, 103). A température ordinaire, nous n'observions que la seule bande libre ν(NH) du silazane alors qu'à basse température une forte bande associée apparaissait.

c) Oxyde de trialkylétain

Pour les composés stanniques, on remarque sur les tableaux XX et XXI que la valeur $\Delta\nu$ est très importante. Les mesures réalisées par WEST (97) montrent qu'en série carbonée le passage d'un éther à un éther plus substitué (ex : $C_2H_5OC_2H_5$ et $(CH_3)_3COC_2H_5$) n'augmente $\Delta\nu$ que fort peu, même dans les cas les plus favorables (utilisation du phénol ou lieu du méthanol). La comparaison des valeurs $\Delta\nu$ de l'éther éthylique et de l'oxyde de tributylétain permet de conclure à une diminution considérable de la basicité quand on passe du distannoxane à l'éther diéthylique donc, a fortiori, à l'éther carboné isologue.

Ce résultat est en accord avec le fort effet donneur du groupe organostannique par rapport au groupe carboné. On note, comme pour

la série germaniée, et à la différence de la série siliciée, une augmentation de la basicité de l'alcoxyétain $(C_4H_9)_3SnOCH_3$ à l'oxyde de tributylétain $(C_4H_9)_3SnOSn(C_4H_9)_3$.

Cela permet de rejeter, comme pour le germanium, l'hypothèse d'une liaison supplémentaire du type $d_\pi - p_\pi$.

Dans les dimétalloxanes, l'encombrement croissant et la répulsion des éléments de plus en plus électropositifs auraient pu faire prévoir une variation croissante de l'angle MOM de M = Si à M = Sn.

Or, les différentes méthodes employées pour évaluer la valeur de MOM donnent toutes un résultat inverse. On constate par exemple que, dans $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ l'angle SiOSi vaut 130 à 160° (88, 89, 97) alors que dans $(CH_3)_3SnOSn(CH_3)_3$, SnOSn n'est que de 115° (101). De même, dans $H_3SiOSiH_3$, SiOSi = 144° (161) et dans $H_3GeOGeH_3$, GeOGe = 139° (162).

Nous avons observé, d'autre part, sur nos résultats spectroscopiques, que la valeur moyenne ν_m des vibrations de valence ν_a(MOM) et ν_s(MOM) diminuait du silicium à l'étain (tableau XVI, page 96), diminution conforme aux effets de masse (118, 120, 163). On remarque également que la différence $(\nu_a - \nu_s)$MOM varie de 525 cm^{-1} pour Si, à 441 cm^{-1} pour Ge et à 367 cm^{-1} pour Sn dans les dimétalloxanes hexabutylés (120). Or, on montre par le calcul (164) que cette différence est une fonction, en particulier, de l'angle MOM. Ces résultats confirment donc la diminution observée sur les valeurs des angles MOM quand on examine successivement les éléments de la colonne IV_B.

Cependant, il a été montré que l'angle SiOSi est anormalement grand en raison de l'intervention d'une forte liaison du type π entre l'un des doublets de l'atome d'oxygène et le silicium. Une telle liaison modifie l'état d'hybridation de l'oxygène et par conséquent accroît l'angle dont l'oxygène est le sommet. Réciproquement, compte tenu du plus faible couplage du vibrateur SnOSn, il semblerait que l'angle SnOSn soit plus petit, donc la liaison de type π moins intense.

Enfin, la taille des atomes M peut empêcher le recouvrement des orbitales, en particulier, dans le cas des distannoxanes. GOLD'SHTEIN (152) a évalué les intégrales de recouvrement des orbitales d'interaction pour les composés stanniques contenant soit de l'oxygène, soit du soufre. La valeur de l'intégrale $2p_\pi - 5d_\pi$ est si petite qu'il serait difficile d'attendre un couplage entre O et Sn. Au contraire, pour les dérivés soufrés, la valeur obtenue pour $3p_\pi - 5d_\pi$ est suffisamment grande pour une possible interaction.

2°- Dérivés alcoxylés des éléments de la colonne IV$_B$

Pour les dérivés $R_nM(OR')_{4-n}$, on remarque sur le tableau XXII que la basicité semble varier avec la longueur de la chaîne aliphatique R pour des groupes alcoxylés identiques, ce qu'avait également observé ABEL (102).

Au contraire, quelle que soit la longueur de la chaîne aliphatique R', la basicité est peu modifiée. Par contre, si R' est aromatique, comme on pouvait s'y attendre, la nature du groupe lié à l'oxygène influe sur la densité électronique de ce dernier. Ainsi, dans le cas de $(C_4H_9)_3SnOR'$ (tableau XXI) la valeur $\Delta\nu$ est beaucoup plus faible pour $R = C_6H_5$ que pour $R = CH_3$.

On note d'autre part, pour les dérivés siliciés et germaniés, une décroissance de la basicité quand augmente le nombre de groupes alcoxylés.

Dans le cas des dérivés stanniques, on observe, avec surprise, un accroissement de la basicité du méthoxytributylétain au diméthoxydibutylétain, effet inverse de ce qui est observé dans les séries carbonée, siliciée et germaniée ; cette constatation trouve son explication dans les possibilités d'autoassociation des dialcoxydibutylétains

(118, 13, 165) ; en effet, nous avons montré que dans nos conditions expérimentales (concentration 0,25 mole par litre), le diméthoxydibutylétain est dimère et que la basicité mesurée est celle de l'oxygène non engagé dans la complexation. Il faut, par conséquent, pour réaliser une comparaison cohérente effectuer les mesures à une concentration telle que l'on ait affaire à un monomère. Dans ces conditions, nous avons montré que la basicité se trouvait beaucoup plus faible et inférieure à celle des alcoxytributylétains.

Ces résultats sont donc homogènes : pour tous les dérivés alcoxylés (C, Si, Ge, Sn), la basicité décroît quand le nombre de groupes alcoxylés augmente :

$$R_3MOR' > R_2M(OR')_2 > RM(OR')_3$$

Il semble difficile de faire intervenir seulement l'interaction $d_\pi - p_\pi$ qui n'existe pas dans les dérivés carbonés et dont la présence, comme nous l'avons montré, est très hypothétique dans les composés organostanniques oxygénés pour justifier cette observation.

D - CONCLUSION

Notre étude relative à des dérivés organométalliques oxygénés R_3MOMR_3 et $R_{4-n}M(OR')_n$ a permis de les classer :

basicité croissante →

basicité croissante ↓

SiOSi <	$Si(OC)_3$ <	$Si(OC)_2$ <	SiOC	
	$Ge(OC)_3$ <	$Ge(OC)_2$ <	GeOC <	GeOGe
		$Sn(OC)_2$ <	SnOC <	SnOSn

La nature des groupes R influe sur l'effet inductif donneur du groupe R_3M ; le groupe R', lorsqu'il est aliphatique, a peu d'influence sur la basicité.

La considération des $\Delta\nu$ observés dans des conditions identiques, conduit à la séquence de basicité suivante :

SiOSi < SiOC < COC < GeOC < GeOGe < SnOC < SnOSn

En conclusion, on peut faire deux remarques permettant d'apprécier la nature de la liaison métal-oxygène d'après les données relatives à la basicité :

- Les alcoxysilanes et les siloxanes sont les moins basiques des molécules étudiées : ce résultat peut être interprété par la participation des doublets libres de l'oxygène à une liaison $d_\pi - p_\pi$.

- Les dérivés oxygénés du germanium et de l'étain ont des basicités plus élevées, ce qui est dû en particulier à l'électronégativité de l'élément. Dans le cas des dérivés stanniques, l'absence de liaison du type $d_\pi - p_\pi$ a été démontrée à partir de la décroissance de la basicité en passant d'un oxyde d'étain à un alcoxyétain (SnOSn > SnOC). Etant donné que l'on retrouve la même séquence de décroissance dans le cas des dérivés germaniés (GeOGe > GeOC), on en déduit que la liaison $d_\pi - p_\pi$ a peu de probabilité d'exister entre le germanium et l'oxygène.

RESUME ET CONCLUSIONS

L'objet de ce travail a été la synthèse de composés oxygénés du germanium et leur étude par spectroscopie infrarouge.

Nous nous sommes attachés tout d'abord à la préparation de séries de composés isologues en cherchant à en améliorer les méthodes de synthèse. C'est ainsi que dans le cas des composés oxygénés méthylés, nous avons mis au point une préparation à partir d'organostanniques, qui donne d'excellents résultats.

Nous avons entrepris ensuite l'étude spectroscopique des dérivés synthétisés et l'attribution de leurs vibrations caractéristiques. Après avoir attribué dans un premier temps les fréquences dues aux groupes alkyles, nous avons abordé l'étude détaillée des vibrations dues aux groupes GeOGe, GeOC et $Ge(OC)_2$. Pour cela, nous avons eu recours à la spectrographie Raman, complément indispensable de la spectrographie infrarouge.

Nous avons montré expérimentalement qu'un hexaalkyldigermoxane est caractérisé par une absorption intense vers 850 cm^{-1}, due à la vibration de valence antisymétrique ν_a(GeOGe) ; tandis que pour un composé mono ou dialcoxylé, le spectre infrarouge comporte une forte absorption vers 1065 cm^{-1} si le substituant alcoxylé est linéaire et 975 cm^{-1} s'il est ramifié. Ces fréquences correspondent, suivant les dérivés, aux vibrations de valence ν_a(GeOC) ou ν(CO).

L'étude spectroscopique nous a permis de mettre en évidence l'existence d'une isomérie de rotation dans le cas particulier des composés n-propoxylés du germanium.

Nous avons démontré l'absence d'auto-association entre les molécules de diméthoxydialkylgermaniums, contrairement à ce que l'on note à propos de leurs homologues stanniques.

A l'aide de l'ensemble de ces résultats spectroscopiques, nous avons alors tenté de comparer les composés oxygénés du germanium à leurs homologues siliciés et stanniques. Nous avons pu noter ainsi que la variation des fréquences des vibrations des groupes alkyles directement liés aux éléments métalliques est irrégulière et ne permet pas de tirer de conclusions. Par contre, les fréquences des vibrations antisymétriques ν_a(MOC) subissent des écarts importants lorsqu'on passe du silicium au germanium et à l'étain. Il existe une relation entre ces valeurs et les constantes de TAFT des substituants alcoxylés.

Enfin, nous avons évalué la basicité relative des divers composés organométalliques oxygénés de la colonne IV_B. Nous avons obtenu ainsi un ordre de grandeur des propriétés acceptrices de l'oxygène, lié au métal, ce qui nous permet de tirer les conclusions suivantes :

- Dans le cas des dérivés oxygénés du silicium, la basicité mesurée est faible : il existe un recouvrement entre les orbitales p de l'oxygène et d de l'élément métallique, ce qui se traduit par l'apparition d'une liaison à caractère multiple du type $d_\pi - p_\pi$.

- La basicité des dérivés stanniques homologues est, par contre, très forte : les doublets p de l'oxygène participent, dans ce cas, à la formation de liaison donneur-accepteur. Il n'y a donc pas intéraction avec les orbitales d vacantes de l'étain.

- Dans le cas du germanium, les valeurs expérimentales sont beaucoup plus proches de celles des dérivés stanniques que de celles des dérivés siliciés. De plus, l'ordre des basicités croissantes est identique pour le germanium et l'étain, en particulier pour les dimétalloxanes.

Il est donc raisonnable de conclure à l'absence de liaison $d_\pi - p_\pi$ dans les composés oxygénés du germanium.

BIBLIOGRAPHIE

1 - E. KRAUSE. Ber. 1922, 55, 896

2 - C.A. KRAUS et C.L. BROWN J. Amer.Chem.Soc., 52,(1930),3692

3 - J. SATGÉ. Communication privée.

4 - K.G.DENBIGH. Trans. Faraday Soc., 1960, 36, 936

5 - P.M. CHRISTOFER. J. Chem. and Eng. Data. 1965, 10, 44

6 - A. MARCHAND, J. VALADE, M.T. FOREL, M.L. JOSIEN, R. CALAS, J. Chim. Phys. 59, (1962), 1142.

7 - A. MARCHAND, M.T. FOREL, J. VALADE. C.R. Acad. Sciences, 257, (1963), 3870.

8 - A. MARCHAND, M.T. FOREL, F. METRAS, J. VALADE. J. Chim. Phys., (1964), 343.

9 - J.C. POMMIER, R. CALAS, J. VALADE. Bull. Soc. Chim. France, 1968, (4), 1475.

10 - R. CALAS, A. MARCHAND, E. FRAINNET, P. GERVAL. Bull. Soc. Chim. Fr., 1968 (6), 2478.

11 - J.C. POMMIER, J. VALADE. J. Organomet. Chem., 12 , (1968), 433.

12 - M. PEREYRE, B. BELLEGARDE, J. MENDELSOHN, J. VALADE. J. Organomet. Chem., 11, (1968), 97.

13 - J. MENDELSOHN, A. MARCHAND, J. VALADE. J. Organomet. Chem., 6, (1966), 25.

14 - H. KRIEGSMANN. Z. Anorg. Allg. Chemie, 299, (1959), 138.

15 - A.P. KRESHKOV, Y.Y. MIKHAÏLENKO, G.F. YAKIMOVITCH. Zh. Khim., 28, (1954), 537 ; Zh. Anal. Khim., 9, (1954), 2.

16 - N.A. CHUMAEVSKI. Optics and Spectroscopy, 13, (1962), 37.

17 - I.V. OBREIMOV, N.A. CHUMAEVSKI. J. Strukt. Khimii, 5, (1), 1964, 59.

18 - F. RIJKENS, G.J.M. V.DER KERK. "Investigation in the field of organogermanium chemistry". 1964.

19 - J.H. LENGEL, V.H. DIBELER. J. Amer. Chem. Soc., 74, (1952), 2683.

20 - E.R. LIPPINCOTT, M.C. TOBIN. J. Amer. Chem. Soc., 75, (1953), 4141.

21 - B.M. GLADSTEIN, V.V. RODE, L.Z. SOBOROVKIE. Zh. Obsch. Khim., 29, (1959), 2120.

22. - H.SUKARAÏ, K. TOMINAGA, T. WATANABE, M. KUMADA. Tetrahedron letters, 45, 5493, (1966).

23 - K. MOEDRITZER. J. Organomet. Chemistry, 6, (1966), 282.

24 - J.C. POMMIER, M. PEREYRE, J. VALADE. C.R. Acad. Sciences, 260, (1965), 6397.

25 - J. SATGÉ. Bull. Soc. Chim. Fr., 1964, (3), 630.

26 - G.Y. ZUEVA, I.F. MANUCHAROVA, I.P. YAKOVLEV, V.A. PONOMARENKO. Izv. Akad. Nauk. SSSR., Neor Mat., (1966), 2 (2), 229.

27 - S. MATHUR, G. CHANDRA, A.K. RAI, R.C. MEHROTRA. J. Organomet. Chem., 4, (1965), 294.

28 - J.E. GRIFFITHS, M. ONYSZCHUK. Canad. J. Chem., 39, 339, (1961).

29 - E.W. ABEL, D.A. ARMITAGE, D.B. BRADLY. J. Organomet. Chem., 5, 130, (1966).

30 - H.H. ANDERSON, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5800, (1951)

31 - M. WIEBER, M. SCHMIDT. Z. Naturforschung., 186, 847, (1963).

32 - G. KORB. Thèse Strasbourg. 1968.

33 - S. MATHUR, G. CHANDRA,,A.K. ROI, R.C. MEHROTRA. J. Organomet.Chem., 4, (1965), 371.

34 - R.C. MEHROTRA, S. MATHUR. J. Organomet. Chem., 6, (1966), 11.

35 - R.S. TOBIAS, S. HUTCHESEN. J. Organomet. Chem., 6, (1966), 538.

36 - O.H. JOHNSON, M.E. FRITZ. J. Amer. Chem. Soc., 75, 718,

37 - S. CRADOCK. J. Chem. Soc., (1968), 1426.

38 - N.A. CHUMAEVSKI. Uspekhi Khimii, 22, 1963 (9), 1152.

39 - D.F. VAN DE VONDEL, G.P. VAN DER KELEN. Bull. Soc. Chim. Belge 74, 453, (1965)

40 - M.P. BROWN, E. CARTMELL, G.W.A. FOWLES. J. Chem. Soc., (1960), 506.

41 - S.V. MARKOVA, G. YA. ZUEVA. Optics and Spectroscopy. 19, (1965), 399.

42 - L.A. LEITES, Y.P. EGOROV, G.Y ZUEVA, V.A. PONOMARENKO. Izv. Akad. Nauk SSSR. Ot. Khim. Nauk. (1961) 2132

43 - J.E. GRIFFITHS. Spectrochimica Acta, 1964, 20, 1335.

44 - J.R. ARONSON, J.R. DURIG. Spectrochimica Acta,(1964), 20, 219.

45 - A. MARCHAND, M.T. FOREL, F. METRAS, J. VALADE. J. Chim. Phys., 61, (1964), 363.

46 - R. MATHIS, J. SATGÉ, F. MATHIS. Spectrochimica Acta, 18, (1962), 1463

47 - M. FOUASSIER. Thèse Bordeaux, 1968.

48 - M.P. BROWN, R. OKAWARA, E. ROCHOW. Spectrochimica Acta, (1960), 16, 595.

49 - R. LIPPINCOTT, P. MERCIER, M.C. TOBIN. J. Phys.Chem., 57, 939,(1953)

50 - C.W. YOUNG, J.S. KOEHLER, D.S.Mc KINNEY. J. Amer. Chem. Soc. 69, 1410, (1947).

51 - W.F. EDGELL, C.H. WARD. J. Amer. Chem. Soc., 77, 6486, (1955).

52 - D.N. WATERS, L.A. WOODWARD. Pro. Royal Soc., A, 246, 119, (1956).

53 - S.V. MARKOWA. Tr. Fiz. Inst. Akad. Nauk SSSR, 35, (1966), 150.

54 - M.I. BATUEV, V.A. PONOMARENKO, A.D. MATVEEVA, G.Y. VZENKOVA. Izv. Akad. Nauk SSSR. Ot Khim. Nauk , (196&), 2132.

55 - R.J. CROSS, F. GLOCKLING. J. Organomet. Chem., 3,(1965, 146.

56 - R.G. SNYDER, J.H. SCHACHTSCHNEIDER. Spectrochimica Acta, (1965), 21, 169.

57 - K.M. MACKAY, R. WATT. J. Organomet. Chem., 6,(1966), 336.

58 - K. ULBRICHT, V. CHVALOVSKY. J. Organomet. Chem., 12, (1968), 105.

59 - N. SHEPPARD. J. Chem. Phys., 1948 , 16, 690.

60 - M. LEBEDEFF, A. MARCHAND, J. VALADE. C.R. Acad. Sciences, 267, (1968), 813.

61 - B. JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA, J. HANUZA, W. WOJCIECHOWSKI. Spectrochimica Acta, (1967), 23 A, 2361.

62 - A. MARCHAND, J. VALADE. J. Organomet. Chem., 12, (1968), 305.

63 - M.T. FOREL, C. GARRIGOU-LAGRANGE, J. GEMIN, M.L. JOSIEN. J. Chim. Phys., (1963), 60, 1047.

64 - G. FOURCHE. J. Chim. Phys., (1968), 1500.

65 - J. MENDELSOHN. Thèse Bordeaux, 1967.

66 - S. MATHUC, R.C. MEHRETRA. J. Organomet. Chem., 4, (1965), 145.

67 - A. MARCHAND, J. VALADE. J. Organomet. Chem., 12, (1968), 305.

68 - J. MENDELSOHN, A. MARCHAND, J. VALADE. C.R. Acad. Sciences, 261, (1965), 135.

69 - A.L. SMITH, N.C. ANGELOTTI. Spectrochimica Acta, (1959),

70 - H.W. THOMPSON. Spectrochimica Acta, (1960),

71 - H. KRIEGSMANN, G. KESSLER, P. REICH. Z. Chem., (1961), 1, 346.

72 - R. MATHIS, J. SATGÉ, F. MATHIS. Spectrochimica Acta, (1962), 18, 1463.

73 - A. MATHIS, M. CONSTANT, J.SATGÉ, F. MATHIS. Spectrochimica Acta, (1962), 18, 1463.

74 - L.P. HAMMET. Physical Organic Chemistry. Ed. Mc Graw Hill. New York 1940, p.

75 - R.W. TAFT Jr. "Steric Effects in Organic Chemistry". New York 1956, p. 556.

76 - A.L. ALLRED, E.G. ROCHOW. J. Inorg. Nucl. Chem., 20, 167,(1961)

77 - R.S. DRAGO. J. Inorg. Nucl. Chem., 15, 237, (1960)

78 - R.W. BOTT, C. EABORN, K.C. PANDE, T.W. SWADDLE. J. Chem. Soc., 1962 , 1217.

79 - V.F. MIRONOV, A.L. KRAVCHENKO. Izv. Akad. Nauk.SSSR. Ser. Khim. (1963), n° 9, 1563.

80 - Y.P. EGOROV, G.G. KAREI, L.A. LEITES, V.F. MIRONOV, A.D. PETROV. Izv. Akad. Nauk. SSSR. Otd Kim. Nauk., 1962, 1880.

81 - J. HINZE, H.H. JAFFE. J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 148.

82 - L. PAULING."Nature of the Chemical Bond". Cornell Univ. Press Ithaca N.Y. 6th ed. 1948, p.64.

83 - M.A. FINEMAN, R. DAIGNAULT. J. Inorg. Nucl. Chem., (1959),10, 205.

84 - H.O. PRITCHARD, H.A. SKINNER. Chem. Rev., 55, 745, (1955).

85 - L.A. MAY. Izv. Akad. Nauk. Latv. SSSR, Ser. Khim., 1968, N°4, 512.

86 - D.W.J. CRUICKSHANK. J. Chem. Soc. (1961), 5486.

87 - L.A. MAY. 2e Symp. Si., Bordeaux 1968, p. 129 (*)

88 - H. FREISER, M.V. EAGLE et J. SPEIER. J. Amer. Chem. Soc.,75, (1953), 2824.

89 - R. VARMA, A.G.Mac DIARMID et J.G. MILLER. Inorg. Chem., 3 (1964) 1754.

90 - J.H.HUANG et K.M. HUI. J. Organometal. Chem., 2 (1964), 288.

91 - C.W.N. CUMPER, A. MELNIKOFF et A.I. VOGEL. J. Chem. Soc., A (1966) 246.

92 - P. MAURET et A.ABADIE, R. CALAS et J. VALADE. Bull. Soc. Chim. Fr., 4 (1967) 1221.

93 - J. NAGY, S. FERENCZI-GRESZ, R. FARKAS, P. HENCSEI, A. BORBELY-KUSZMANN et I. BARTA. 2e Symp. Si., Bordeaux 1968, p. 141.

(*) 2e Symp. Si. Bordeaux 1968 = 1e Symposium International sur la Chimie des Composés Organiques du Silicium, Bordeaux, 1968.

94 - J. NAGY et J. REFFY. 2e Symp.Si., Bordeaux 1968, p. 143.

95 - M. HORAK, V. BAZANT et V. CHVALOVSKY. Collection Czechoslov. Chem. Commun. , 25 (1960), 2822.

96 - R. WEST, R.H. BANEY et D.L. POWELL. J. Amer. Chem. Soc., 82, (1960), 6269.

97 - R. WEST, L.S. WHATLEY et K.J. LAKE. J. Amer. Chem. Soc., 83, (1961), 761.

98 - S.W. JARVIE et D. LEWIS. J. Chem. Soc., (1963), 1073 et 4758.

99 - G. ENGELHARDT et H. KRIEGSMANN. Z. Anorg. Allg. Chem., 336, 5-6 (1965), 286.

100 - J. PLAZANET. Thèse Docteur-Ingénieur, Bordeaux 1965.

101 - H. KRIEGSMANN, H. HOFFMANN et GEISSLER. Z. Anorg. Allg. Chem., 341, 1-2 (1965), 24.

102 - E.W. ABEL, D.A. ARMITAGE et D.B. BRADY. Trans. Faraday Soc., 62 (3), (1966), 3459.

103 - J. PLAZANET, F. METRAS, A. MARCHAND et J. VALADE. Bull. Soc. Chim. Fr., 6, (1967), 1920.

104 - G.A. GIBBON, J.T. WANG et C.H. VAN DYKE. Inorg. Chem., 6 (11), (1967), 1989.

105 - K. ULBRICHT, M. JAKOUBKOVA et V. CHWALOVSKY. Collection Czechoslov. Chem. Commun., 33, (1968), 1693.

106 - M. JAKOUBKOVA et V. CHVALOVSKY. Collection Czechoslov. Chem. Commun., 33, (1968), 3062.

107 - T.N. SRIVASTAVA et M. ONYSZCHUK. Can. J. Chem., 41, (1963), 1244.

108 - J. KNIZEK, M. HORAK et V. CHVALOVSKY. Collection Czechoslov. Chem. Commun., 28, (1963), 3079 ; 29, (1964), 1633.

109 - E.W. ABEL, D.A. ARMITAGE et G.R. WILLEY. Trans. Faraday. Soc., 60, (1964), 1257.

110 - T.D. GOLDFARB et SEI SUJISHI. J. Amer. Chem. Soc., 86, (1964), 1679.

111 - A.N. LAZAREV. Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim., 2, (1964), 235.

112 - M.F. SHOSTAKOVSKII, N.I. SHERGINA, N.V. KOMAROV et Yu.V. MAROSHIN. Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim., 9, (1964), 1606.

113 - Yu. P. EGOROV et G.G. KIREI. J. of General Chemistry of USSR., 34 (4), (1964), 3663.

114 - N.I.SHERGINA, N.N. CHIPANINA et N.V. KOMAROV. Bull. Acad. Sci. USSR., 4, (1965), 1999.

115 - J.G. KAGAN, N.V. KOZLOVA, A.L. KLEBANSKIJ. Z. Obsc. Chim., 35; (1965), 1060.

116 - N.A. MATWIYOFF et R. DRAGO. J. Organometal. Chem., 3,(1965), 393.

117 - K. YATES et F. AGOLINI. Canad. J. Chem., 44 , (1966), 2229.

118 - J. MENDELSOHN. Thèse Docteur-Ingénieur, Bordeaux 1967.

119 - E.W. RANDALL, C.H. YODER et J.J. ZUCKERMAN. Inorg. Chem., 6 (4), (1967), 744.

120 - A. MARCHAND, J. MENDELSOHN, M. LEBEDEFF et J. VALADE. 2e Symp.Si., Bordeaux 1968.

121 - Y. VIGNOLLET et J-C. MAIRE. 2e Symp. Si., Bordeaux 1968, p.191.

122 - C.J. ATTRIDGE. J. Organometal. Chem., 13, (1), (1968), 259.

123 - L. GOODMAN, A.H. KONSTAM et L.H. SOMMER. J. Amer. Chem. Soc., 87, (1965), 1012.

124 - J. NAGY, J. REFFY, A. KUSGMANN-BORBELY et K. PALOSSY-BECKER. J. Organometal. Chem., 7, (1967), 393.

125 - W.K. MUSKER et G.B. SAVITSKY. J. Phys. Chem., 71 (2), (1967), 431.

126 - Y. VIGNOLLET et J.C. MAIRE. 2e Symp. Si., Bordeaux 1968, p.191.

127 - C.H. HUGGINS. J. Phys. Chem., 65, (1961), 1881.

128 - E.A.V. EBSWORTH et S.G. FRANKISS. J. Amer. Chem. Soc., 85, (1963) 3516.

129 - H.A. BRUNE. Chem. Ber., 98, (1965), 1998.

130 - C.W.N. CUMPER et A. MELNIKOFF, E.F. MOONEY et A.I. VOGEL. J. Chem. Soc. B. 9, (1966), 874.

131 - J. SCHRAML et V. CHVALOVSKY. Collection Czechoslov. Chem. Commun., 31, (1966), 503 et 1411.

132 - D.J. BLEARS, S.S. DANYLUK et S. CAWLEY. J. Organometal. Chem. 6, (1966), 284.

133 - T. OSTDICK et P.A. Mac CUSKER. Inorg. Chem., 6 (1), (1967), p. 99.

134 - D.R. EATON et W.R. Mac CLELLAN. Inorg. Chem., 6 (1967), 2134.

135 - H. VAHRENKAMP et H. NOTH. J. Organometal. Chem., 12 (2), (1968),281.

136 - E.W. RANDALL et J.J. ZUCKERMAN. J. Amer. Chem. Soc., 90 (12), (1968), 3167.

137 - A.N. EGOROCHKIN, A. L. BUROV, V.F. MIRONOV, T.K. GAR et N.S.VYAZANKIN. Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 180 (4), (1968), 861.

138 - A.N. EGOROCHKIN, M.L. KHIDEKEL, V.A. PONOMARENKO, G.Y. ZUEVA, G.A. RAZUVAEV. Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim., 1964, 373.

139 - S. CAVÉY et S.S. DANYLUK. 2e Symp. Si., Bordeaux p. 36.

140 - M.G. TOWNSEND. J. Chem. Soc., (1962), 51.

141 - J.A. BEDFORD, J.R. BOLTON, A. CARRINGTON et R.H. PRINCE. Trans. Faraday Soc., 59, (1963), 53.

142 - R.D. COWELL, G. URRY et S.I. WEISSMAN. J. Amer. Chem. Soc., 85, (1963), 822.

143 - M.D. CURTIS et A.L. ALLRED. J. Amer. Chem. Soc., 87, (1965), 2554

144 - G.R. HUSK et R. WEST. J. Amer. Chem. Soc., 87, (1965), 3993.

145 - H. BOCK et H. SEIDL. J. Organometal. Chem., 13 (1), (1968), 87.

146 - J.E. GRIFFITHS et M. ONYSZCHUK. Canad. J. Chem., 39, (1961), 339.

147 - B. STERNBACH et A.G.Mac DIARMID. J. Amer. Chem. Soc., 83, (1961), 3384.

148 - J. CUDLIN et V. CHVALOVSKY. Collection. Czechoslov. Chem. Commun., 27, (1962), 1658 et 28, (1963), 3088.

149 - M.G. VORONKOV et A.J. DEITSCH. J. f. Praktische Chem.,22, (1963) 214

150 - J. HETFLEJS, F. MARES et V. CHVALOVSKY. Collection Czechoslov. Chem. Commun., 30, (1965), 1643.

151 - J. HRADIL et V. CHVALOVSKY. Collection Czechoslov. Chem. Commun., 32, (1967), 171.

152 - I.P. GOL'DSHTEIN, E.N. GUR'YANOVA, N.N. ZEMLYANSKII, O.P.SYUTKINA, E.M. PANOV et K.A. KOCHESHKOV. Izv. Akad. Nauk. SSSR, 10, (1967), 2115.

153 - S. J. BAND, I.M.T. DAVIDSON et C.A. LAMBERT. J. Organometal. Chem. 12 (1), (1968), P_3

154 - D.G. ANDERSON, Y.R. CHIPPERFIELD et D.E. WEBSTER. J. Organometal. Chem., 12 (2), (1968), 323.

155 - V. CHVALOVSKY, B. LEPESKA et J. VCELAK. 2e Symp. Si., Bordeaux 1968, p. 43.

156 - J. HETFLEJS, F. MARES et V. CHVALOVSKY. 2e Symp. Si., Bordeaux 1968, p. 91.

157 - F. MARES, P. NEUDORFL, Z. BILEK, Z. PAPOUSKOVA, Z. PLZAZ et V. CHVALOVSKY. 2e Symp. Si., Bordeaux 1968, p.127.

158 - B.G. GOWENLOCK et J. STEVENSON. J. Organometal. Chem., 13, (2), (1968), p. 13.

159 - R. WEST et R.H. BANEY. J. Phys. Chem., 64, (1960), 822

160 - H. SCHMIDBAUR et H. HUSSEK. J. Organometal. Chem., 1, (1964), 235, 244 et 257.

161 - A. ALMENNINGEN, O. BASTIANSEN, V. EWING, K. HEDBERG et M.TRAETTEBERG. Acta Chem. Scand., 17, (1963), 2455.

162 - S. CRADOCK. J. Chem. Soc., (1968), 1426.

163 - M. LEBEDEFF, A. MARCHAND et J. VALADE. C.R. Acad. Sciences, 267, (1968), 813.

164 - J. LAURANSAN, J. CORSET et M.T. FOREL. Ann. Chim., 3, (1968), 109.

165 - J. MENDELSOHN, J.C. POMMIER et J. VALADE. C.R. Acad. Sciences, 263, (1966), 921 et Bull. Soc. Chim. Fr., (1967), 745.

166 - M.D. JOESTEN et R.S. DRAGO. J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 3817.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	3
GENERALITES	
Techniques générales	9
A - Dosage des éléments	9
B - Constantes physiques	10
C - Caractéristiques physico-chimiques	11
PREMIERE PARTIE	
CHAPITRE I : Synthèse des produits de base.	18
I - Tétraalkylgermaniums	22
A - Tétraméthylgermanium	22
B - Tétrabutylgermanium	23
II - Dérivés chlorés du germanium du type R_nGeCl_{4-n}	24
A - Dérivés méthylés	24
B - Dérivés butylés	26
CHAPITRE II : Synthèse des dérivés oxygénés du germanium.	28
I - Monoalcoxygermaniums	32
A - Synthèse des composés méthylés $(CH_3)_3GeOR$	32
B - Synthèse des composés butylés $(nC_4H_9)_3GeOR$	32

II - Dialcoxygermaniums 36
A - Préparation des diméthyldialcoxygermaniums $(CH_3)_2Ge(OR)_2$ 36
B - Synthèse des dibutyldialcoxygermaniums 38

III - Hexaalkyldigermoxanes 40
A - Synthèse de l'hexaméthyldigermoxane 40
B - Synthèse de l'hexabutyldigermoxane 41

IV - Préparation des germaoxacycloalcanes 42
A - Synthèse des dérivés méthylés 42
B - Synthèse des dérivés butylés 44

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE I : Etude des vibrations relatives aux groupes alkyles directement liés au germanium 52

I - Attribution des vibrations caractéristiques des groupes méthyles liés au germanium. 53
1) Vibrations de valence des groupes CH_3 53
2) Vibration de déformation $\delta(CH_3)_{Ge}$ 54
3) Vibrations de balancement ou "rocking" des CH_3 54
4) Vibrations de valence $\nu(GeC)$ 55

II - Attribution des vibrations caractéristiques des groupes butyles liés au germanium 56
1) Vibrations de valence $\nu(CH)$ 57
2) Vibrations de déformation des groupes CH_3 59
3) Vibrations de déformation des groupes CH_2 59
4) Vibrations de balancement ou"rocking"des CH_3 60
5) Vibrations de balancement ou "rocking" des CH_2 60
6) Vibrations de valence $\nu(CC)$ 60
7) Vibrations de valence des liaisons GeC 60

CHAPITRE II : Etude des vibrations des groupes alcoxyles liés au germanium 63

I - Attribution des vibrations caractéristiques d'un digermoxane 65

II - Attribution des vibrations caractéristiques d'un monoalcoxygermanium 66

1) Etude théorique 66

2) Attributions 67

a) ν_a(GeOC) 67

b) ν_s(GeOC) 72

III - Attribution des vibrations caractéristiques d'un dialcoxygermanium 73

1) Vibrations ν(CO) 73

2) Vibrations de valence ν_a et ν_s(OGeO) 81

IV - Attribution des fréquences de vibration des germaoxacycloalcanes 85

TROISIEME PARTIE

CHAPITRE I : Influence de la nature du métal sur les fréquences de vibration des différents groupes. 89

I - Comparaison des fréquences de vibration propres aux substituants alkyles 91

1) Comparaison des vibrations du groupe butyle lié à un atome métallique M (M = Si, Ge, Sn) 91

a- Vibrations des groupes CH_3 91

b- Vibrations des groupes CH_2 93

2) Comparaison des vibrations du groupe méthyle lié à un atome métallique M (M = Si, Ge ou Sn) 93

3) Vibrations de valence des liaisons M-C 93

II - Comparaison des fréquences de vibration des dérivés organométalliques oxygénés 97

1) Dimétalloxanes 97

2) Composés monoalcoxylés 99

a- Influence de la masse des substituants 101

b- Influence des effets électroniques 101

3) Composés dialcoxylés 104

4) Résumé et conclusions 104

CHAPITRE II : Relations structure-réactivité dans les composés organométalliques oxygénés du groupe IV_B. 106

I - Electronégativité 109

II - Liaison $d_\pi - p_\pi$ 111

A - Méthode utilisée 112

B - Résultats expérimentaux 113

a- Composés germaniés 113

b- Composés siliciés et stanniques 114

C - Discussion 117

1°- Dimétalloxanes 119

a) Disiloxanes 119

b) Digermoxanes 119

c) Oxyde de trialkylétain 121

2°- Dérivés alcoxylés des éléments de la colonne IV_B 123

D - Conclusion 124

RESUME ET CONCLUSIONS 127

BIBLIOGRAPHIE 129

TABLE DES MATIERES

APPENDICE

Les fréquences sont données en cm^{-1}. e : épaule ; FF : très fort ; F : fort ; mF : moyennement fort ; m : moyen ; f : faible ; ff : très faible.

TABLEAU X

$(CH_3)_4Ge$ I	$(CH_3)_3GeCl$ II	$(CH_3)_6Ge_2O$ IV	$-OCH_3$ IX	$-OC_2H_5$ X	$-OnC_3H_7$ XI	$-OnC_8H_{17}$ XII	$-OiC_3H_7$ XIII	$-OtC_4H_9$ XIV	$-OC_6H_{11}$ XV	$-OC_6H_5$ XVI	Attributions
						2989		2970			
2970 FF	2978 FF	2983 FF	2976 FF	2972 FF	2965 FF	2964 FF	2957 FF	2965 FF	2923 FF	2980 F	$(\nu_a+\nu'_s)(CH_3)_{Ge}$
			2948								
2904 FF	2906 FF	2914 FF	2911 FF	2910 FF	2906 FF	2929 FF	2906 FF	2902 FF	2899 e	2911 mF	$\nu_s(CH_3)_{Ge}$
2868 ff	2873	2869 ff	2876	2855	2855	2879	2862	2863		2868	
	2851	2822		2814		2861	1847		2849		
			2807	2806	2805	2802					
2799 ff	2791 f	2793 ff					2794	2794		2736	
				2745			2762				
				2717						2721	
										1492 FF	
			1467 ff	1477 ff	1466 ff	1466	1464	1467	1464	1466	
1433 ff			1461 ff		1458 ff	1456	1452	1459	1451	1451	
1437 ff		1433 f	1446 f	1436 ff		1434			1448		
	1420 ff		1422 ff				1421				
	1412 ff		1414 ff					1413			
1398 F	1406 F	1408 F	1408 F	1405 F	1407 F	1407 F	1407 F	1407 F	1408 F	1410 F	$\delta_a+\delta'_s(CH_3)_{Ge}$
	1400 e										
	1395 e		1396								
			1397								
				1383 FF	1381 F	1378	1376	1382			$\delta_s(CH_3)_C$
									1377		
									1369		
							1363	1364	1363	1364	
								1359			
						1342	1345	1341	1346	1341	
							1328		1331	1330	
1234 FF	1240 FF	[illegible]	1238 FF	1237 FF	1235 FF	1237 FF	1237 FF	1235 FF	1236 FF	1242 FF	$\delta_s(CH_3)_{Ge}$
								1233		1231 e	
			1211 ff								
		1190 ff	1196 ff					1192 FF			
			1173 ff			1177 ff			[illegible]	1176 ff	
				1168 ff						1164 f	
		1156 ff		1158 ff			1153 f		1148 ff	1150 ff	
					1141 ff	1144 ff					
		1118 ff							1130 f		
		1101 ff		1101 FF	1102 f	1120 f	1123 FF		1112 ff		
		1084 ff			1073 FF				1082 e		
			1061 FF	1064 FF	1064 FF	1070 FF	980 FF	972 FF	1071 FF	1256 FF	$\nu_a(GeOC)$
					987 FF						
				1057		1054					
			1042 ef			1044			1035 f		
			1021 f		1024 ff	1023		1024	1023 f	1023 f	
									992 e	992 ff	
		988				996			981 F		
		966				968			970 ff		
					966 f	961			960 ff		
							948 ff				
		928		911							
						900				892 ff	
					888				886 f	880 f	
		859		851	869					858	
							844		846		
							836			830	
							829				
823 F	835 FF	823 FF	822 FF	822 FF	821 F	821 FF	821 FF	826 FF	825 F		$\rho(CH_3)_{Ge}$
									820		
		794 FF	794 f	794 F	793 F	794 F	794 mF	794 F	793 F		$\rho(CH_3)_{Ge}$
		794									$\nu_a(GeOGe)$
	769							781		768	
	761 mF	753 mF	752 mF	758 F	755 mF	753 mF	757 mF	758 mF	758 mF	753 F	$\rho(CH_3)_{Ge}$
			745 ef	751				749	745		
									724		
									706		
										687 F	
			651 mF	653 mF	651 mF	653 mF	653 mF		650 mF	653 mF	
										634	
	637 ef										
	621 FF		615 e	614	616	615	617 F	604 F	606		$\nu_a(GeC_3)$
										615 F	$\nu'_a(GeC_3)$
600 F	601 e	607 F	602 FF	609 F	607 F	607 F	609 F	611 F	613 F	572 f	$\nu_s(GeC_3)$
	574 f	565	566	571 f	567 f	568 f	571 f	569 ff	570 f	542 ff	
										506 ff	
								[illegible]			
		467						[illegible]			$\nu_s(GeOGe)$

ATTRIBUTION DES FREQUENCES DES MONOALCOXYTRIMETHYLGERMANIUMS $(CH_3)_3GeOR$

TABLEAU 8

$(nC_4H_9)_4Ge$ V	$(nC_4H_9)_3GeCl$ VI	$(nC_4H_9)_6Ge_2O$ VII	$-OCH_3$ XVII	$-OC_2H_5$ XVIII	$-OnC_8H_{17}$ XIX	$-OiC_3H_7$ XX	$-OtC_4H_9$ XXI	$-OC_6H_{11}$ XXII	$-OC_6H_5$ XXIII	Attributions
2955 FF	2955 FF	2955 FF	2953 FF	2958 FF	2956 FF	2955 FF	2958 FF	2955 FF	2959 FF	$(\nu_a + \nu'_5)(CH_3)$?
2917 FF	2925 FF	2921 FF	2923 FF	2926 FF	2925 FF	2923 FF	2925 FF	2925 FF	2928 FF	$\nu_s(CH_3) + \nu_a(CH_2)_C$
2895 e	2894 e	2896 e	2901 e	2900 e	2897 e	2897 e	2897 e	2900 e	2900 e	$\nu_a(CH_2)_{Ge}$?
2871 F	2871 F	2871 F	2872 F	2872 F	2871 F	2871 F	2871 F	2871 F	2874 F	$\nu_s(CH_2)_{Ge}$
2852 F	2857 F	2856 F	2855 FF	2857 F	2855 F	2850 F	2854 F	2853 F	2858 F	$\nu_s(CH_2)_C$?
2810 e	2808 e	2805 e	2807 f	2805 e	2808 e	2808 e	2808 e	2816 ef	2805 e	ν Bu
				2715 ff	2724 f	2713 ff	2723 ff	2718 ff	2718 ff	
1466 F	1466 F	1465 F	1465 F	1465 F	1466 F	1466 F	1465 F	1465 F	1466 F	$\delta_a(CH_3)$
1462		1462	1458			1462				
1456 F	1457 F	1454 F	1453 F	1456 F	1455 F	1452 F	1454 F	1459 F	1457 F	$\delta(CH_2)_C$
		1450						1451		
1446 m	1447 m	1445 m	1443 m	1447 m	1448 m	1446 m	1447 m	1447 m	1449 m	$\delta'_s CH_3$
1437 e						1437 e		1436 e		$\delta(CH_2)_C$
1421	1421	1421	1421	1420	1421	1421	1420	1420		
1417 m	1414 m	1412 f	1414 f	1414 f	1415 f	1414 f	1415 f	1415 f	1414 f	$\delta(CH_2)_{Ge}$
				1382	1388		1386			
1376 F	1378 F	1376 F	1376 F	1377 F	1375 F	1376 F	1376 F	1377 F	1378 F	$\delta_s(CH_3)_C$
				1359		1363		1369		
						1361	1358 FF			
1340 mF	1342 mF	1341 mF	1342 mF	1342 mF	1341 mF	1341 mF	1343 mF	1345 mF	1343 mF	νBu
1294 m	1295 m		1295 f	1295 f		1295 f	1295 f	1295 f	1296 f	νBu
1271 f	1280 ef	1268 f	1272	1270	1270	1270	1272		1280	νBu.
									1254	
							1233		1231	
							1287			
1196 f	1194 f	1194 f	1196 f	1195	1195 f	1193	1194 F	1196	1196	νBu
1185 f	1183 f	1182 f	1182	1182	1185			1182	1184	νBu
1171 f	1173 f	1170 f	1175 f	1176 f	1172	1167	1175	1172	1173	νBu
									1161 f	
				1159 ef				1148 f		
		1146 e						1131 ff		
				1101 FF	1119	1123				
1081 F	1083 F	1079 F	1079 FF	1076 F	1080 F	1070 f	1081 f	1079 eF	1082 f	$\rho(CH_3)$
									1069	
			1056 FF	1064 FF	1074 FF	980 FF	971 FF	1070 FF	1252 FF	$\nu_a(GeOC)$
1051 f	1048 f	1048 f			1052 f	1050 f	1049 f	1049 f		νBu
								1035		
1025 f	1027 f	1023 f	1025 f	1026 f	1026 f	1023 f	1023 f	1023 f	1022 f	νBu
1001 f	1000 f	1000 f	1001 ff	1001 f	1000 f	1000 f	1000 f	1000 f	1000 f	$\rho(CH_3)$
							903 ff			
964 F	963 f	962	963 f	964 f	963	964	962 eF	963	964	ν(CC)
				910	892					
883 f	884 f	882 f	881 f	884 f	882 f	884 f	885 f	885 f	885 f	νBu
				880						
870 ef	871 ef		871 ef	870 ef	877 ef		872 ef	870 ef	878 ef	νBu
			851	857	869	854			855	
		841 FF								ν_a(GeOGe)
				846 ff	847 ff	841 ff		846	847	
						836 ff				
					825	816 ff			827	
				785 ff	785 ff		780 F	793 ff		νBu
792 ff	785 ff	786 ff				771 f	772 f	772 f	763 f	
772 f	773 f	773 f	772 f	773 f	772 f	757 f	747 f	759	755	$\rho(CH_2)$
751 f	753 f	750 f	749 tf	751 f	749 f	712 ff	713 ff	722 f	715 ff	
714 f	718 ff	712 f	771 e	713 f	716 f	688 F	690 f	700	687	$\rho(CH_2)$
690 F	689 mF	687 mF	687 F	687 F	683 F				672	
680 e		675 e							663	
644	653 e	653 f	655 mF	651 F	653 mF	649 mF	654 mF	654 mF	651 mF	$\nu_a(GeC_3)+\nu_s(GeC_3)$
	636	635	636 ff		634 eff	634 ff	636 eff	636 eff	632 eff	
									607 ff	
			588 FF	580	582 f	583 ef	600 ef	586 f	598 ff	ν_s(GeOC)
									574 ff	
574 ef	588 ef	581 ef								
558 f	566 f	565 f	561 e	565 f	566 f	567 f	563 f	570 f	567 f	$\nu_s(GeC_3)$
		549			546				539 ff	
462 ff	462 ff	462 ff	464 ff	462 ff	460 ff	462 ff	460 ff	465 ff	461 ff	νBu
		400						451		$\nu_a(GeC_3)$

ATTRIBUTION DES FREQUENCES DES MONOALCOXYTRIBUTYLGERMANIUMS $(nC_4H_9)_3GeOR$

TABLEAU C

$(CH_3)_2GeCl_2$ III	$(CH_3)_2Ge(OCH_3)_2$ XXIV	$(CH_3)_2Ge(OC_2H_5)_2$ XXV	$(CH_3)_2Ge(OnC_3H_7)_2$ XXVI	$(CH_3)_2Ge(OnC_6H_{17})_2$ XXVII	$(CH_3)_2Ge(OiC_3H_7)_2$ XXVIII	$(CH_3)_2Ge(OtC_4H_9)_2$ XXIX	Attributions
2989 m	2988 m	2978 e	2986 em	2990 em	2970 FF	2975 FF	$\nu_a(CH_3)$
		2970 FF	2970 F				
	2955 e		2942 m	2955 m	2942 f		
					2933 f		
2928 m	2926 FF	2922 m	2921 m	2923 FF	2925 f	2924 f	$\nu_s(CH_3)$
	2902 e			2901 e	2902 f	2901 f	
	2890 e	2890 e	2880 m	2872 e	2872 f		
		2867 m	2862 m	2854 FF		2866 f	
	2820 FF	2836 e					
		2808 ff		2801 ff	2807 ff	2807 ff	
		1478 f					
			1464 f	1467m	1465 m	1451 ff	
	1455 f	1450 e	1452 f	1457 mF	1452 ff		
	1439 f	1439 f	1434 ff	1431 f	1440 ff	1439 ff	
		1408 ff	1409 ff	1408 ff	1408 ff	1408 ff	
		1393 e		1389 f			
		1389 e	1388 m	1385 e			
1405 FF	1402 f	1385 FF	1385 MF	1380 F	1378 FF	1385 FF	$\delta_a(CH_3)$
		1374 e	1368 e		1360 FF	1360 FF	
		1360 e					
					1349 f		
					1334 ff		
	1259 e				1257 ff	1243	
1250 FF	1241 mF	1243 m	1242 mF	1242 F	1244 F	1239 m	$\delta_s(CH_3)$
						1230	
			1212	1211 i			
						1196	
	1189 e			1177 f		1186	
1160	1176 m	1158	1159 f		1168 F		
			1145 f	1143 f		1140 f	
					1128		
	1117 e			1119 f	1113 FF		
							$\nu(OC_2H_5)$
		1098 FF	1099 m		1027 f	1027 m	
1071 ff	1061 FF	1062 eF	1070 m	1065 F	988		
						975 e	
	1049 FF	1053 FF	1056 FF	1051 FF	972 FF	963 FF	$\nu(CO)$
			980 FF				
	1037 e						
	1020 e		1024 m	1029 m			
				994			
				963	950		
		910	910			906	
			889	901			
	856 f	850	868	877		841	
847 F	822 m	800 F	823 F	823	849 FF	827 e	$\rho(CH_3)$
825 FF	808 F	800 F	806 F	805 F	800 FF	806 F	$\rho(CH_3)$
			790 m	785	784	795 F	
				770		783 F	
770 m	754 m		752	751 m	750 ff		$\rho(CH_3)$
				719 f			
			692	692 f	670 FF		
		668 F			661	668 ff	
		660 f	653 m	660 f		634 F	
637 F	632 e	641 F	627 m	628 m	625	626 F	$\nu_a(CGeC) + \nu_a(OGeO)$
619				609 e			
	609 m		600 e	588 f	611	595 f	$\nu_s(CGeC) + \nu_s(OGeO)$
595 F	579 ef	604 f	588 f		587 ff	549 ff	
						478	
			516			462	
			431				

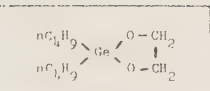
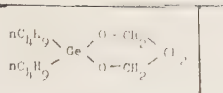
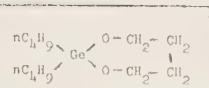
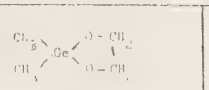
ATTRIBUTION DES FREQUENCES DES DIALCOXYDIMETHYLGERMANIUMS $(CH_3)_2Ge(OR)_2$

TABLEAU I

$(nC_4H_9)_2GeCl_2$ VII	$(nC_4H_9)_2Ge(OCH_3)_2$ XXVIII	$-(OnC_2H_5)_2$ XXIX	$-(OnC_3H_7)_2$ XXX	$-(OnC_8H_{17})_2$ XXXI	$-(OnC_3H_7)_2$ XXXII	$-(OtC_4H_9)_2$ XXXIII	Attributions
2962 FF	2961 FF	2962 FF	2958 FF	2958 FF	2965 FF	2960 FF	$(\nu_a + \nu'_s)(CH_3)$
2923 FF	2924 FF	2925 FF	2924 FF	2926 FF	2929 F	2927 FF	$\nu_s(CH_3) + \nu_a(CH_2)_C$
2902 e	2904 e	2901 e	2901 e	2901 e	2902 e	2901 e	$\nu_a(CH_2)_{Ge}$
2873 F	2871 f	2871 F	2871 f	2871 f	2873 F	2871 f	$\nu_s(CH_2)_{Ge}$
2856 F	2857 f	2858 F	2854 f	2855 F	2858 F	2858 f	$\nu_s(CH_2)_C$
	2817 f						
1463 F	1465 F	1465 F	1469 F	1466 F	1465 F	1465 F	$\delta_a(CH_3)$
1456	1455	1456	1456	1456	1456	1457	$\delta(CH_2)_C$
1440 f	1445 f	1445 f	1441 f	1446 f	1445 f	1447 f	$\delta'_s(CH_3)$
			1430				
			1420				
1420 f	1414 f	1415 f	1415 f	1414 f	1414 f	1415 f	$\delta(CH_2)_{Ge}$
1380 f	1379 f	1383 f	1388 f	1388 f	1377 f	1384 f	$\delta_s(CH_3)$
				1381			
1367	1366	1372	1376 F	1378	1364	1377	$\nu(CC)$
			1366			1359	
1345	1344	1344	1340	1341	1347	1340	νBu
					1334		
1296	1297	1295	1293	1297	1297	1295	νBu
1265	1270	1261	1270	1273	1270	1270	νBu
			1251	1254		1251	
				1237		1230	
1194	1199	1194	1195	1196	1199	1195-	
1182	1184	1187	1183	1184	1186	1186	νBu
1174	1176	1173	1173	1173	1174	1173	
	1134		1139				
1158		1157			1167		
			1123	1120	1125		
1105			1101		1117		
1085 FF	1083	1098	1082		1082	1081	$\rho(CH_3)$
1061 ff	1059 F	1064 mF	1072 FF	1073 FF	272 FF	972 FF	$\nu(CO)$
			1060 e	1067			
1050	1049 mF	1055 F	1050	1052		1048	
			980				
1030	1024	1028	1022	1025	1030	1025	
1001 f	1001 f	1001 f	1000 f	999 f	1000 f	1000 f	$\rho(CH_3)$
					983 large		
				96	972	972	
964	963	963	962	963	963	966	$\nu(CC)$
			928				
			908	903		904	
884 F	881 F	883 F	884 F	882 F	880 F	884 F	νBu
874 e	871 e	871 e	871 e	871 e	871 e	870 e	νBu
855	851	852	850	851	846 FF	846	νBu
		910	785 F	844 F	848		
807		806		785		784	
	777					780	
773 f	773 f	773 f	773 m	773 f	773 f	772 f	
751 f	751 m	751 f	749 f	749 m	749 m	749 f	$\rho(CH_2)_C$
720	715	716	713	720	722	716	
689	690	681	683	684	684	689	$\rho(CH_2)_{Ge}$
	680	681	676	684	684	689	
664	664	664	651	661	666	655	$\nu_a(OGeO)$
651	648	654	647	655	660	645	$\nu_a(CGeC)$
642							
620				634			
				615			
	605 TF	603	582	604	602		$\nu_s(OGeO)$
579 f	574 f	572 f	569	577	580 F	615	$\nu_s(CGeC)$
						473 lF	
462 m	462 m	463 m	461 m	460 m	460 m	462 mF	νBu

ATTRIBUTION DES FREQUENCES DES DIALCOXYDIBUTYLGERMANIUMS $(nC_4H_9)_2Ge(OR)_2$

TABLEAU E

 XXXVII	 XXXVIII	 XXXIX	 XXXVI	Attributions
			2993 FF	
2955 FF	2953 FF	2957 FF		$\nu_a + \nu'_a(CH_3)$
2929 FF	2923 FF	2930 FF	2922 FF	$\nu_s(CH_3) + \nu_a(CH_2)_C$
2906 F	2908 F	2915 FF		$\nu_s(CH_2)_C$
			2861 FF	
2878 f		2880 f		$\nu_a(CH_2)Ge$
2862 f	2867 f			$\nu_s(CH_2)Ge$
	2853 f	2858 f		
	2836 f	2842 f		
			1447 F	
1465 F	1465 F	1465 F		$\delta_a(CH_3)_C$
1455 f	1456 f	1457 f		$\delta(CH_2)_C$
1448 f	1448 f	1449 f		$\delta'_a(CH_3)_C$
		1431		
		1425		
1412 f		1415		
1406 f		1406		$\delta(CH_2)_{Ge}$
	1396	1398 F	1376 f	
	1392			
1377 F			1356 f	
1373	1370	1374		$\delta_s(CH_3)_C$
1355	1359	1358		
1339		1341		
			1285 f	
		1291		
		1271		
		1201	1243	
	117.			νBu
			111.	
		1093 FF		
1095				
1083		1084 eF	1097 FF	$\rho(CH_3)_C$
1071	1068 e	1074		
			1078 FF	
				$\nu(CO)$
1041 FF	1080 FF	1028 FF	1041 FF	$\rho(CH_3)_C$
1000 f	1000 f	1000 f		
		987		$\nu(CC)$
964 f	963 m	964		
922				
907 FF				
			963	
	952 e			
	931 m	937		
			910	
892				
883	881	892 f	892	νBu
870 FF	871 f	868 f	884	νBu
849	848 m	849 f		
			841 f	
750.	751 f			
715	715	715		$\nu_a(CGeC)$
691 F	690 F	690 F		$\nu_a(OGeO)$
675	682	680		
661 F	655 F	660 F		
635	623	628		
		619		$\nu_s(CGeC)$
610 F	607 F	606 F		
587	577	574		
560	531			
		480		
493	485			
464	464			

ATTRIBUTION DES FREQUENCES DES GERMAOXACYCLOALCANES.

Vu et approuvé,

BORDEAUX, le 14 octobre 1969

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. VALADE